انتشارات دانشگاه تهران

۷۸

فیزیک

کتاب سوم

تئوری سینتیک گازها

تألیف

دکتر ا. روشن

استاد دانشکده علوم

۱۳۲۹

انتشارات دانشگاه تهران

۷۸

فیزیک

کتاب سوم

تئوری سینتیک گازها

تألیف

دکتر ا. روشن

استاد دانشکده علوم

کتابخانه دانشگاه تهران

۱۳۲۹

چاپخانه باقرزاده

تألیفات دیگر نگارنده

دوره فیزیك متوسطه

فیزیك برای سال چهارم متوسطه	کتب رسمی دبیرستان که بوسیله وزارت
فیزیك برای سال پنجم متوسطه	فرهنك چاپ و منتشر شده

فیزیك و مکانیك برای سال ششم متوسطه شعبه ریاضی (حاضر برای چاپ)

دوره فیزیك عالی

کتاب نخست — **گرما** شامل : اصول ترمودینامیك — ماشینهای حرارتی

کورهها — تولید و سنجش حرارت از صفر مطلق تا ۶۰۰۰ درجه

چاپخانه آزردگان — تهران

کتاب دوم — **اپتیك** شامل : اپتیك هندسی — انترفرانس و پراش نور

بیناب و بیناب نمائی

چاپخانه آزردگان — تهران

بزبان فرانسه : Contribution a la determination des Temperatures des flammes

تعیین حرارت شعله ها

Etude de la vaporisation du Carbon

مطالعه تبخیر کربن

La Rodstein, 17 Rue Cujas Paris

چاپخانه رودستین — پاریس

Le hydrogene Atomique

ئیدروژن اتمی (حاضر برای چاپ)

فهرست مندرجات

تئوری سینتیک گازها

فصل اول

اصول تئوری سینتیک

فصل دوم

توزیع سرعتها

فصل سوم
گازهای کامل

صفحه

فصل چهارم
یکی پاری انرژی

فصل پنجم
پویش آزاد

فصل ششم
توضیح بعضی از پدیده های فیزیکی بوسیله ضربه های مولکولی و پویش آزاد

صفحه

فصل هفتم

معادلات کنشتی گاز های حقیقی

فصل هشتم

تئوری سینتیك و اصول ترمودینامیك

فصل نهم

انحراف

صفحه

فصل دهم

اثبات تجربی حرکت مولکولها

فصل یازدهم

گرمای ویژه اجسام

صفحه

فصل دوازدهم

گازهای رقیق

تابش اجسام گداخته

فصل اول

کلیـــــــــــــــــات

صفحه

فصل دوم

تابش در یك محفظه بسته تکدما

فصل سوم

توزیع انرژی در طیف جسم سیاه

صفحه

فهرست جداول

صفحه

مقدمه

تئوری سینتیك گازها را میتوان یکی از مهمترین و جالبترین فصول فیزیك دانست زیرا در عین حال که با استفاده از اصول مسلم ریاضی و حساب آمار و احتمالات پدیده هائیرا که دست آزمایش ومشاهده مستقیم از آن کوتاه است مورد مطالعه قرار میدهد از پیشرفتهائیکه اخیرا در تهیه وسایل دقیق سنجش بدست آمده نیز استفاده نموده و اغلب نتایج حاصل را بطور مستقیم یا غیر مستقیم مورد بررسی و آزمایش قرار داده و صحت آنها را بطرز قابل توجهی ثابت میکند

مطالعاتیکه اخیرا در کلیه فصول ورشته‌های علوم فیزیك مخصوصا قسمتهای مربوط بنظریه اتمی انجام گرفته بقدری دامنه تئوری سینتیك را توسعه داده است که بیان مطالب بنحو کامل مستلزم تحریر کتب متعدد و قطور است بعلاوه چون باستثناء محصلینی که خود را برای تهیه لیسانس در ریاضیات آماده میکنند سایر دانشجویان ما وقت کافی برای فرا گرفتن ریاضیات عالیه نداشته و فاقد اطلاعات کافی در این زمینه‌اند ناچار در تنظیم مطالب سعی شده از ذکر مباحثی که منجر بحل معادلات غامض ریاضی میشود حتی الامکان خودداری گردد و اصول نظریه سینتیك و خلاصه تحقیقات و مطالعاتیکه جدیدا در این رشته بعمل آمده است باختصار و [illegible]ی بیان شود که از حدود برنامه لیسانس فیزیك و سابقه معلومات ریاضی

دانشجویان این رشته خارج نباشد ۰ امید است مطالعه این کتاب کوچك برای آن قسمت دانشجویان که امکان ادامه تحصیل و تحقیق ندارند وسیله کسب اطلاعات لازم در بـاب مبانی یکی از مهمترین فصول فیزیك باشد و برای محصلینی که میتوانند پس از خاتمه دوره لیسانس بتحصیلات و مطالعات خویش ادامه دهند اطلاعات مقدماتی لازم بدست دهد که بدان وسیله بتوانند مقالات و کتب اختصاصی واضعین نظریه سینتیك و دانشمندانیرا که در این باره تحقیق و تتبع نموده اند مستقلا مطالعه نموده و معلومات خویش را تکمیل کنند

کتب و مآخذیکه برای تالیف این کتاب مورد استفاده قرار گرفته است با ذکر نام مؤلف در آخر کتاب ضمن فهرست منابع مطالعه درج شده است و برای سهولت مراجعه در متن کتاب در دنبال اسم دانشمند یکه نظریه او مورد بحث بوده بشماره مندرج در فهرست مذکور اشاره شده است و برای اینکه مراجعه باصل بدون اشکال و اشتباه میسر باشد در فهرست مذکور اسامی کتب و مجلات باعنوانهای زبان اصلی (آلمانی - انگلیسی - فرانسه) نوشته شده است

آرزو چنان بود که عبارت های کتاب از لغات بیگانه و اصطلاحات غیر مانوس پیراسته باشد ولی چون بسیاری از مطالب علمی مخصوصا مباحث جدید فیزیك شامل اصطلاحات و لغاتی است که معادل آنها در نوشته‌های ادبی و یا کتب علمی قدیم فارسی یافت نمیشود ناچار معدودی لغات بیگانه و یا واژه های فارسی که برای بیان مطلب مناسب بنظر رسیده بکار رفته است شك نیست تکرار کلمات و یا وجود لغات بیگانه یا غیر مانوس در جمله فارسی عبارت را فاقد لطف ادبی مینماید ۰ ولی چون بیان مطلب بنحو دقیق وصریح واحتراز از بکار بردن لغات مشترك برای مفاهیم

مختلف از شرائط لازم هر کتاب علمی است با اوضاع کنونی استفاده از عده لغات که تقریبا جنبه بین المللی دارد ودراغلب زبانهای خارجی مشترك است غیر قابل احتراز بنظر میرسد امید است باتوسعه دامنه تالیف و ترجمه کتب علمی و وضع لغات و اصطلاحات مناسب این نقیصه بتدریج مرتفع وزبان شیرین فارسی که در عالم ادبیات مقامی ارجمند دارد برای بیان مطالب علمی نیز مجهز و آماده گردد. برای مزید تبحر و امکان مراجعه بکتب لغت خارجی فهرست لغات واصطلاحات مذکورومعادل آنها بزبانهای انگلیسی و فرانسه درآخر کتاب درج شده است این فهرست اشتراك لغات را در دوزبان مذکور بخوبی نشان میدهد اغلب این لغات عیناو یا باجزئی تغییر در زبان آلمانی وسایر السنه اروپائی بکار میرود

درخاتمه ازاعضاء محترم شورای دانشگاه ودانشکده علوم وانجمن تالیف وترجمه واداره انتشارات دانشگاه تهران که چاپ ونشر این کتاب مرهون توجهات واقدامات ایشان است صمیمانه سپاسگذاری مینماید

تهران خرداد ۱۳۲۹

دکتر ا . روشن

تئوری سینتیک گازها

مقدمهٔ تاریخی

علماء وفلاسفه‌ای که در باره‌اصل و چگونگی تشکیل اجسام بحث و تفکر مینموده‌اند از دیر زمانی معتقد بوده‌اند پیوستگی که در اجسام جامد و مایع و یا گاز مشاهده میشود اثریست ظاهری وتنها درنتیجه فقدان وسایل دقیق مشاهده است که اجسام پیوسته بنظرمیرسند. در واقع هرجسمی مجموعه‌ای ازعده بینهایت زیادی ذرات مشابه وخیلی کوچك است واجتماع این ذرات جسم را تشکیل میدهد ذیمقراط . Democritus و لوسیپ ,Leucippus (در حدود ۴۰۰ قبل از میلاد) معتقد بودندکه جسم شامل ذرات سخت کوچکی است که بطور مجزا در فضای تهی متحرکند عدهٔ انواع این ذرات باندازه عده اجسام مختلف است . بعقیده این دوفیلسوف ذرات‌مذکور «جاودان وغیر مرئی» هستند این ذرات بقدری کوچکند که ازآنها ممکن نیست کسر شود ازاین روآنها را اتم (غیر قابل تقسیم) نام‌نهادند ذرات یك جسمی بایکدیگرمشابه ودارای همان خواص‌جسم مذکورند .

بعقیده ذیمقراط Democritus اتمهای آب نرم و گردند لذا نمیتوانند بیکدیگر بسته شوند ومانند گویهای کوچکی روی یکدیگر میغلطند ولی اتمهای آهن خشن وناصاف هستند لذا بیکدیگر متصل شده وجسم جامدی مثل آهن تشکیل میدهند .

اپیکور Epicurus (۳۷٦ - ۳٤۱ - قبل از میلاد) نیز عقایدی مشابه بـ ه عقاید فوق اظهار نمود پس از او لوکرت Lucretius افکار اپیکور Epicurus راضمن قصیده معروف خویش تعیین وتشریح نمود لوکرت Lucretius معتقداست که اتمها دائم در حرکتند وضمن این حرکت بهم برخورد وجستن میکنند وقتیکه فاصله‌ایکه میان دوجستن قرار داردکم است جسم درحالت جامد است وقتیکه این فاصله زیـاد است بنا باصطلاح لوکرت « هوای رقیق و آفتاب درخشان » بدست میآید بعلاوه لوکرت برای اقامه دلیل برای کوچک بودن ذرات مثالهائی ذکرمیکند ازجمله : اجسام فرسوده شده وازآنها کسر میشود بدون اینکه‌این کسرشدن مرئی‌و محسوس باشد این درنتیجه آنستکه ذرات کوچك یعنی اتمها ازجسم جدا میشوند. درلباس رطوبت موجود است بدون اینکه قطرات آب محسوس باشد . . . .

صرفنظر از عقاید و نظریات فلاسفه قدیم‌که نمونه‌ای ازآن ذکر شد میتوان شروع مطالعات واظهار نظرهای جدی درباره تئوری اتمی را ازقرن هفدهم دانست .

ازجمله علمائیکه دراین‌باب نظریاتی‌اظهارنموده‌اندگاسندی‌وهوك(Gassendi Hooke,) میباشند ولـی دانیل‌برنولی Daniel Bernoulli (۱۷۳۰) را میتوان مؤسس تئوری سینتیك جدید دانست چه دانیل برنولی استکه برای اولین دفعه قانون‌ماریت را بوسیله حرکت مولکولی‌توضیح داد - پس ازبرنولی قریب یك قرن مطالعه عمیقی‌انجام نگرفت تادراوایل قرن نوزدهم درنتیجه کشف قوانین اصلی شیمی‌وبالاخص قوانین دالتن Dalton وآووگادرو Avogadro وگای لوساك Gay Lussac اساس تئوری اتمی نهاده‌شد وبالاخره مطالعات عده‌ای ازدانشمندان بالاخص‌کلوزیوس‌Clausius (۱۸۵٦)وماکسوئل Maxwell(۱۸۵۹)تئوری‌اتمی رابراساس متین ریاضی بنیاد نهاد .

کلوزیوس برای اولین بار رابطه میان حرارت وفشار وحجم گازرابا درنظر گرفتن مولکولها بدقت حساب‌کرد وهمچنین نسبت دو گرمای ویژه گاز رابامحاسبه تعیین نمود . ماکسوئل درسـال ۱۸۵۹ قانون توزیع سرعت‌راکه‌بنام اومعروف شده بیان نمود. بعدازماکسوئل وکلوزیوس مطالعات خیلی سریع وعمیقی بوسیله علمای

بزرك از قبيل بولتزمن Boltzmann كيرشهف Kirchhoff واندروالز Wan der walls لوردرايله Lord Rayleigh لورنتز Lorentz برىلوئن Brillouin دوبرگلى de Broglie اينشتن Einstein - اوكن Euken وعده ديگرى از علماى مشهور انجام گرفته است اسامى وشرح كارهاى آنها درمتن كتاب وفهرست منابع مطالعه ذكر خواهد شد .

فصل اول

اصول ومقدمات

۱ ــ تئوری سینتیك ــ تئوری سینتیك بر اساس افکار و اصولی چند مبتنی است . از جمله :

الف ــ هرجسمی ازعدهٔ بینهایت زیــادی مولــکول تشکیل شده است عده مولکولها ولودر مقادیر خیلیکم ازجسم بینهایت زیاد است ولی درهرحال این عده محدود است و برای یك جسم معینی مولکولها مشابهند .

پیوستگیکه در اجسام جامد مایع یاگاز مشاهده میشود اثری است ظاهری و تنهــا در نتیجهٔ فقدان وسائل دقیق مشاهده است که اجسام پیوسته بنظرمیرسند . میزان بستگی این ذرات بیکدیگر ویاآزادی حرکت آنها دراجسام مختلف متفاوت است ودر نتیجــه وجود همین اختلاف استکه حــالات سهگانه جامد و مایع وگاز بظهور میرسد .

ب ــ درتئوری سینتیكگرما یکنوع انرژی مخصوص ومتمایزازانرژی مکانیك ملحوظ نمیشود وهمان انرژی سینتیك مولکولــها استکه انرژیگرمائی جسم را تشکیل میدهد .

ج ـ گازها با یکدیگر مخلوط میشوند وعمل اختلاط بدون واسطه وتاثیر عوامل خارجی صورت میگیرد .

۳ ـ **اجسام جامد** ـ جسم جامدی را که میخواهیم دوقطعه کنیم حس میکنیم نیروی ربایش یا التصاق میان قطعات مختلف آن وجود دارد برعکس نمیتوانیم دوجسم را درحجم مشترکی جادهیم وچون دوجسم را روی یکدیگر بفشاریم عکس العملی ایجاد و نیروی دافعه یا وازنش بظهور میرسد . میتوان گفت این نیروی التصاق ویانیروی وازنش مجموع نیروهای جذب کننده ویا نیروهای دفع کنندهایست که ذرات نسبت بیکدیگر وارد میکنند . دوذره بسته بفاصلهای که نسبت بیکدیگر دارند یکدیگر را جذب یا دفع میکنند وقتی که فاصله خیلی کم شود نیروی دافعه بظهور میرسد وچون فاصله زیاد شود نیروی جاذبه حکم فرماست .

میدانیم اجسام جامد که در حالت طبیعی هستند در مقابل تراکم و یا درمقابل انبساط مقاومت بروز میدهند این کیفیت نیز مؤید نظریه فوق است ومیرساند که نیروهای موجود میان ذرات در نتیجه تغییر فاصله از نیروی جاذبه به نیروی دافعه وبالعکس تبدیل میشود . موقیکه میخواهیم جسمیرا متراکم کنیم یعنی حجم آنرا کم کنیم ویابعبارت دیگر فاصلهٔ ذرات را بیکدیگر کمتر کنیم نیروی دافعه پدید شده ومانع ازکم شدن فاصله ذرات وبالنتیجه کم شدن حجم جسم میشود وبالعکس موقعیکه میخواهیم جسمی را منبسط کنیم یعنی حجم آنرا زیاد کنیم وبالنتیجه فاصلهٔ ذرات را از یکدیگر زیاد کنیم میان ذرات نیروی جاذبه ایجاد میشود که آنها را بیکدیگر جذب کرده ومانع از انبساط میگردد .

بنابه آنچه گفته شد دوذره نسبت بفاصلهای که دارند ممکن است یکدیگر را جذب یا دفع کنند . میان دو فاصله دفع و جذب میتوان فاصلهای در نظر گرفت که دو ذره نه یکدیگر را دفع و نه یکدیگر را جذب کنند یعنی درحال تعادل پایدار قرار گیرند .

اینك فرض کنیم عـده زیادی ذرات با چنین فواصلی در اطراف یکدیگر قرار گیرند (ویا اینکه تأثیر متبادل جذب ودفع ذرات مختلف روی یکدیگر اثر جذب ودفع های انفرادی راخنثی کند) هریك از ذرات درحال تعادل قرار گرفته ومجموع آنها جسم جامدی تشکیل میدهند . از این رواست که جسم جامد در حالت طبیعی دارای شکل وحجم تقریبا ثابت است . (بعداً خواهیم دید این ذرات درحول وضع تعادل خویش ارتعاش میکنند) .

مطالعه سازمان بلوری اجسام نظریه فوق را کاملا تائید مینماید طالبین ممکن است برای مزید اطلاع بکتب اپتیك فیزیك مراجعه نمایند .

۳ـ انرژی گرمائی وانرژی مکانیك . درتئوری سینتیك گرما بعنوان نوع مخصوصی ازانرژی ومتمایز از انرژی سینتیك ملحوظ نمیشود . درفصول بعد این موضوع بتفصیل بحث خواهد شد دراینجا همینقدر متذکر میشویم موقعیکه ذرات جسم جامدی دراطراف مکان تعادل خویش ارتعاش میکنند گویند جسم دارای گرما است وانرژی گرمائی جسم همان انرژی حرکت ارتعاشی جسم است . موقعیکه ارتعاشات شدید شود انرژی زیاد میشود گوئیم دمایا درجه حرارت جسم بالا میرود .

برای تجسم موضوع دو جسم جامد را درنظر گیریم که روی یکدیگر مالیده شود در نتیجه اصطکاك ذرات مجاور دو سطح که درحال تماسند بحرکت درمیآیند درنتیجه حرکت این ذرات بتدریج ذرات مجاور نیز بارتعاش درآمده واین ارتعاش بهنوبت درتمام جسم منتشر میشود وازطرف دیگر مشاهده میشود که درجه حرارت جسم در اثر اصطکاك بالا میرود پس در واقع افزایش دما که مثبت ظهور گرما است درنتیجه اصطکاك حاصل شده و گرمـای پدید شده درتمام جسم منتشر شده ودرجه حرارت آنرا بالا برده است .

ازبعد خواهیم دید که مولکولهای گاز دائماً درجنبشند ودرضمن حرکت به یکدیگر و بدیواره های ظرف خود برخورد میکنند . موقعیکه گازیرا در استوانهٔ

بطور بی‌دررو متراکم میکنیم درجه حرارت گاز بالا میرود . ازطرف دیگر موقعیکه سنبه حرکت میکند ذرات گاز مجاور را حرکت میدهد ذرات مذکور در نتیجه برخورد به مولکولهای دیگر انرژی راکه از سنبه دریافت کرده‌اند بیکدیگر منتقل میکنند بدین طریق انرژی سینتیک مولکولها زیاد میشود ضمناً ملاحظه میشود که گرمای گاز زیاد شده و دمای آن بالا میرود .

دو گاز که‌دمای آنها متفاوت است در نظر گیریم چون دو گازمذکوردرمجاورت یکدیگر قرار گیرند مخلوط شده و تعادل گرمائی برقرار میشود . بنا باصول تئوری سینتیک میتوان گفت مولکولهای گازی که دمای آن زیادتر است انرژی جنبشی زیادتری دارند وانرژی مولکولهای گاز سرد کمتراست . موقعیکه دو گاز درمجاورت هم قرار گیرند درنتیجه برخوردمولکولی که سرعتش زیادتراست بمولکولی که سرعتش کمتراست مولکول دومی مقداری سرعت دریافت ومولکول اولی مقداری ازسرعت خویش را از دست میدهد بالنتیجه پس از مدتی سرعت‌ها تقریبا یکنواخت میشود ویا بعبارت دیگر دمای تعادل برقرار میگردد .

۴ ــ اجسام مایع . جسم جامدی را گرما دهیم بتدریج ذوب وتبدیل بمایع میشود گوئیم چون جسم گرما دریافت میکند انرژی ارتعاشی آن زیادمیشود بالنتیجه دامنه ارتعاش مولکولها درحول مکان تعادلشان زیاد میشود چون این دامنه خیلی زیاد شود ممکن است بجائی برسدکه میزان آن بیش ازمیزان ربایش ذرات مجاور که این ذره را دروضع تعادل نگاهداشته‌اند شود و بالنتیجه مولکول ازمنطقه خویش خارج میشود .

چنانچه عده زیادی از مولکولها درچنین حالتی باشندکمترین نیروئی میتواند این ذرات را از مکان خود بیرون برده وبالنتیجه شکل جسم راتغییر دهد مثلا چون چنین جسمی تحت تاثیر نیروی سنگینی قرار گیرد در ته ظرف پراکنده شده وذرات روی یکدیگر لغزیده وبتدریج شکل ظرف رابخود میگیرند . چنین جسمی درحالت

مایع است .

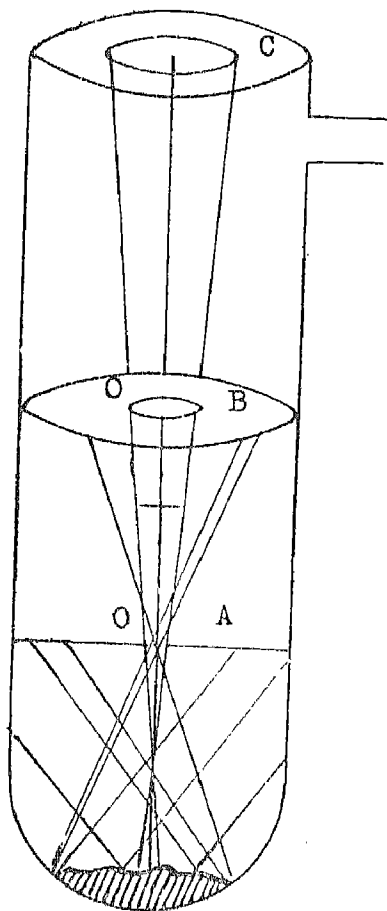
(مطالعه نظری و تجربه ثابت میکندکه مولکولهای مایع‌درعین حال‌که آزادی حرکتشان بیش از ذرات جامد است آزادی حرکت آنها نسبی و درحقیقت محدود بحدودی است و در نتیجه همین محدودیت است که حجم مایعات نیز تقریباً ثابت‌ومشخص است .)

۵ ـ گازها • چون بمایعی گرما دهیم بتدریج انرژی‌ودامنه حرکت ذرات آن زیاد میشود چنانچه انرژی بیش ازمیزان تاثیر نیروی ربایش ذرات مجاور باشد مولکولها ممکن است از منطقه خویش خارج شوند . فرض‌کنیم‌که چنین ذره‌ای در سطح آزاد مایع باشد بمجرد خروج از مدار خویش از مایع خارج شده ودیگر تحت تاثیر ربایش مولکولهای مجاور نیست . این ذره‌که دارای انرژی و سرعت اولیه است وتحت تاثیر نیروئی نیست آزادانه بحرکت خود ادامه میدهد تا موقعیکه بمانعی برخورد کند (جدار ظرف یاذره دیگر) ودر نتیجه این برخورد امتداد وسرعتش تغییرکند ولی درهرحال دارای حرکت است . چنانچه بتدریج بمایع گرما دهیم ممکنست تمام ملکولها بطریقی‌که گفته شد متدرجاً از سطح آزاد مایع خارج شوند وبالنتیجه مایع به بخارتبدیل شود. جسم درحالت موسوم بحالت گازی است ملکولها ازادانه حرکت میکنند و در اثر برخورد بیکدیگر و یا برخورد به جدار ظرف دائماً مسیر آنها تغییر می‌کنند و بالنتیجه درتمام فضای موجود منتشر میشوند .

باآزمایشهای متعدد میتوان حرکت آزاد ملکولهای گازرانشان داد ازجمله :

چنانچه دوظرف‌که‌یکی‌محتوی‌گازی سبك مانند ئیدروژن‌ودیگری‌سنگین تر مانند انیدریدکربنیك باشد بهم مربوط کنیم و دوظرف را طوری قرار دهیم که ظرف ئیدروژن دربالا و ظرف انیدریدکربنیك در پائین قرارگیرد اگر پس‌از مدتی محتویات هریك ازدوظرف را تجزیه‌کنیم مشاهده میشود که‌درهر دوظرف‌دونوع گاز

باهم بطورمخلوط وجود دارند • اگر چنانچه ذرات گازدرحرکت دائم نبودند ذرات سبك ئیدروژن نبایستی درظرف پائین آمده و بالعکس ذرات سنگین ترانیدریدکربنیك درظرف بالائی داخل شوند • اختلاط دوگاز میرساندکه ذرات دائماً در حرکتند و در نتیجه برخوردهای متوالی بیکدیگر وبجدار ظرف امتداد آنها تغییر میکند از اینرو است که ذرات ئیدروژن یا انیدریدکربنیك توانسته‌اند ازلوله رابط عبورکرده داخل ظرف دیگر شوند •

دراین زمینه آزمایشهای متعددبعمل آمده ازجمله میتوان آزمایش دونوایه (Dunoyer شماره ۵ منابع مطالعه) راذکرکرد:

(شکل ۱)

یك لوله استوانه‌ای شکل مانندشکل ۱ رابه سه قسمت تقسیم نموده دروسط صفحه‌های A و B دو سوراخ کوچك تعبیه میکنیم. هنگام آزمایش لوله بطور قائم قرار دارد درقسمت تحتانی لوله کمی سدیم ریخته وهوای لوله را تخلیه میکنیم

پائین لوله را حرارت میدهیم تا سدیم بخار شود ملکولهای سدیم بطوریکه درجمله فوق گفته شد پس ازتبخیر درتمام جهات منتشر میشوند ودر موقع برخورد بجدار چون سرد میشوند منجمد شده وروی جداریك لایه سدیم رسوب میکنند یکعده ازمولکولها هم ازسوراخ O عبور کرده وارد قسمت دوم A میشوند وماننداشعهٔ نورکه از سوراخی عبورکند در قسمت دوم سیر میکنند عده‌ای هم از

سوراخ O' عبور کرده وارد قسمت سوم (B) میشوند و در موقع برخورد بدیواره فوقانی روی آن رسوب میکنند رسوبیکه بدینطریق روی جدار C تشکیل میشود کاملا تصویر سوراخیست که مولکولها از آن عبور کرده‌اند بدینطریق حرکت آزاد و مستقیم‌الخط مولکولهای گاز کاملامحسوس میشود

علمای دیگرازجمله‌اشترن (Stern) وگرلاخ (Gerlach) تجربه‌های دو نوایه را بطرق مختلف و وسائل کاملتر انجـام داده وصحت نتایج فوق را ثابت کرده‌اند . طالبین ممکنست بشرح کارهای آنهـا که در مقالات اختصاصی (شماره ٤٤ منابع مطالعه) مندرج است مراجعه فرمایند .

٦ ـ انرژی سینتیک گاز . گازی را در نظر گیریم کـه بتوان آنرا مشابه گاز کامل فرض کرد کافیست گنج ویژه گاز زیاد باشد یعنی فاصله مولکولهـا بطور متوسط از یکدیگر زیاد باشد بدینطریق میتوان جزدر هنگام برخورد از نیروی ربایش مولکولها نسبت بهیکدیگر صرفنظر کرد بعلاوه میتوان ابعاد مولکولها را نسبت بفواصل آنها خیلی کوچك فرض کرد. در فاصله دو برخورد هرمولکول دارای حـرکت مستقیم‌الخط ویکنواخت است در هنگام برخورد سرعت و امتداد حرکت تغییر میکند ولی چون درهر حجم کوچکی که تصور کنیم باز تعداد زیادی مولکول موجود است میتوان قبول کرد که :

الف ـ برای حجمهـای خیلی کوچك مفروض دانسیته مولکولی (عده n مولکولها در سانتیمتر مکعب) تقریبا ثابت میماند .

ب ـ امتداد سرعتهای مولکولهـای مختلف درتمام جهات بطور یکنواخت توزیع شده است .

ج ـ سرعتهاکه مقادیرشان ممکنست برای مولکولهای مختلف از صفر تـا بینهایت تغییر کند طبق قانون ثابتی توزیع شده اند .

د ـ مکان وسرعت یك مولکول دائمـا در تغییر است ولی درفضای مشخصی همواره یك عـده معینی مولکـول موجـود است کـه سرعتهای آنها میان‌دوحـد c و $c + dc$ است.

ﻫ ـ هرمولکول ازگاز که توده آن m وسرعت آن c است دارای انرژی سینتیك $\frac{mc^2}{2}$ است مجموع n مولکول محتوی درواحد گنج دارای انرژی $\Sigma \frac{mc^2}{2}$ میباشد .

چنانچه سرعت متوسطی در نظر گیریم بطوریکه $\Sigma c^2 = nC^2$ باشد میتوان نوشت $\Sigma \frac{mc^2}{2} = \frac{nmC^2}{2}$ مقدار $\frac{nmC^2}{2}$ راانرژی سینتیك متوسط گاز و C راسرعت مؤثر یك مولکول نامند .

فصل دوم

توزیع سرعت‌ها ـ قانون ماکسول

۷ ـ مولکولهای گاز محتوی دو ظرفی را که دائم در حرکتند در نظر گیریم فرض میکنیم مولکولها تحت تاثیر میدان نیروئی اعم از نیروی جاذبه زمین یانیروی دیگر واقعند . موقعیکه مولکولی از نقطه‌ای به نقطه دیگر حرکت کند تحت تاثیر میدان نیرو سرعتش تغییر میکند بعلاوه موقع برخورد دو مولکول بیکدیگر باز سرعت تغییر خواهد کرد .

اینك عده کمی مولکول درنظر گیریم که درحجم کوچك $dx.dy.dz$ محتوی است واز این عده آن دسته از مولکولها را اختیار میکنیم که سرعتهای آنها میان u و $u+du$ و v و $v+dv$ و w و $w+dw$ باشد .

عده مولکولهای مذکور با $du.dv.dw$ و همچنین با $dx.dy.dz$ متناسب است بنابراین باحاصل ضرب $du.dv.dw.dx.dy.dz$ متناسب است بعلاوه این‌عده باضریب‌دیگری نیزمتناسب است . ضریب مذکورمشخص عده مولکول دسته مورد نظر موجود در واحد حجم است که میتوان آنرا از نوع دانسیته دانست

این ضریب خود تابعی است از متغیرهای x y z u v w اگر این تابع را $f(u,v,w,x,y,z)$ گوئیم بطور کلی عده مولکولهای دسته مورد نظر مساوی

$$f(u,v,w,x,y,z)\,dx.dy.dz.du.dv.dw. \quad (۱)$$

خواهد بود .

چون حرکت مولکولهای گاز ادامه یابد مقادیر x,y,z و همچنین سرعتهای u,v,w مولکولها تغییر میکند بالنتیجه مقادیر $dx.dy.dz$ $du.dv.dw$ برای دسته مولکول منظور تغییر میکند.

فرض کنیم پس از زمان کوچك dt این مقادیر به x', y', z', u', v', w' dx' dy' dz' du' dv' dw' تبدیل شده اند. چنانچه X Y Z همه های نیروی واحد توده وارد بریك مولکول در نقطه x y z باشد خواهیم داشت:

$$(۲) \quad \begin{cases} x' = x + u.dt \\ y' = y + v.dt \\ z' = z + w.dt \end{cases} \qquad (۳) \quad \begin{cases} u' = u + X.dt \\ v' = v + Y.dt \\ w' = w + Z.dt \end{cases}$$

چنانچه گاز دارای حرکت منظم باشد این دسته مولکول جای مولکولهائی را میگیرند که در ابتدای لحظه dt مولکولهای دسته اول خالی کرده اند بنابر این عده مولکولهای دسته دوم نیز مساوی عده مولکولهای دسته اول و بوسیله فورمولی مانند فرمول (۱) و بشکل

$$f(x', y', z', u', v', w',)\,dx'.dy'.dz'.du'.dv'.dw' \quad (٤)$$

نمایش داده میشود .

با درنظر گرفتن رابطه‌های (۲ و ۳) میتوان ثابت کرد که دو حاصل ضرب

$dx.dy.dz.du.dv.dw.$ و $dx'.dy'.dz'.du'.dv'.dw'.$

مساویند. ازرابطه (٤) نتیجه میشود

$$f(x, y, z, u, v, w) = f(x', y', z', u', v', w') \quad (٥)$$

رابطه (٥) میرساند که : $f(x, y, z, u, v, w)$ کمیتی است که فقط بستگی بمقادیر u, v, w و x y z دارد .

چون مولکول باحرکت طبیعی بدون برخورد بمولکول دیگر تغییر مکان دهد مقدار f تغییر نمیکند. از جمله چنین کمیت ها انرژی مولکول است چنانچه انرژی را با حرف E نمایش دهیم رابطه

$$f(u, v, w, x, y, z) = E \quad (٦)$$

یکی ازجوابهای معادله (۵) خواهد بود.

چنانچه $\Phi(E)$ تابعی از انرژی E باشد میتوان رابطه

$$f(u, v, w, x, y, z) = \Phi(E) \qquad (۷)$$

را یکی ازجوابهای عمومی تررابطه (۵) دانست. دراینجا E انرژی یك مولکول درحال حرکت است و مقدار آن

$$E = \frac{1}{2}m(u^2+v^2+w^2) + X \qquad (۸)$$

میباشد که در آن X معرف انرژی پتانسیل مولکول در میدان نیرو است. و نیروهای مؤثرروی مولکول بوسیله روابط (۹) بدست میآید

$$mX = \frac{\partial X}{\partial x} \qquad mY = \frac{\partial X}{\partial y} \qquad mZ = \frac{\partial X}{\partial z} \qquad (۹)$$

۸ ـ تاثیر برخوردها ـ بناباآنچه درجمله پیش دیدیم چنانچه رابطه ۷را برای قانون توزیع سرعت اختیار کنیم در نتیجه حرکت طبیعی مولکولها تا موقعیکه برخورد حاصل نشده توزیع سرعت تغییر نمیکند ولی درواقع مولکولها بیکدیگر برخورد میکنند ودر نتیجه برخورد توزیع سرعت تغییر میکند پس باید دید آیا ممکنست شکل مخصوصی برای تابع $\Phi(E)$ اختیارکرد که برخوردمؤثر نباشد. اگر چنین شکلی برای Φ بدست آوردیم چون انرادررابطه ۷ بگذاریم قانونی برای توزیع سرعتها خواهیم داشت که حرکت عادی مولکول وهمچنین برخوردهای مولکولی در آن مؤثر نیست چنین قانونی قانون عمومی ومشخص یك حالت تعادل واقعی است.

درجمله بعد خواهیم دید که میان فشار گاز P و سرعت متوسط C ودانسیته ρ ودرجه حرارت T روابط ذیل برقرار است:

$$p = \frac{1}{3}\rho C^2 = \frac{\rho RT}{m} \qquad (۱۰)$$

بعلاوه میتوان ثابت کرد که فرمول های معمول در هیدرودینامیك رامیتوان درباره گازی که دران برخوردهای مولکولی زیاد باشد بکار برده چنانچه گاز در حالت تعادل و با دمای یکنواخت باشد تغییرات فشار گاز را در مقابل تاثیر میدان خارجی

درحال تعادل نگاه خواهد داشت •

چون همنه‌های میدان را X، Y، Z نامیدیم بنا بروابط معروف هیدرو استاتیك داریم

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\rho X \qquad \frac{\partial p}{\partial y} = -\rho Y \qquad \frac{\partial p}{\partial z} = -\rho Z \qquad (۱۱)$$

ازرابطه $p = \frac{\rho RT}{m}$ نتیجه میشود •

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{RT}{m}\frac{\partial \rho}{\partial x}$$

از طرف دیگر داریم

$$mX = \frac{\partial \chi}{\partial x} \qquad mY = \frac{\partial \chi}{\partial y} \qquad mZ = \frac{\partial \chi}{\partial z}$$

چون این مقادیر را در رابطه های (۱۱) بریم خواهیم داشت •

$$(۱۲) \quad \begin{cases} \frac{RT}{m}\frac{\partial \rho}{\partial x} = -\frac{\rho}{m}\frac{\partial \chi}{\partial x} \\ \frac{RT}{m}\frac{\partial \rho}{\partial y} = -\frac{\rho}{m}\frac{\partial \chi}{\partial y} \\ \frac{RT}{m}\frac{\partial \rho}{\partial z} = -\frac{\rho}{m}\frac{\partial \chi}{\partial z} \end{cases}$$

انتگرال مشترك سه معادله فوق عبارتست از

$$(۱۳) \qquad RT . \text{Log}\, \rho = -\chi + \text{cte} .$$

$$(۱٤) \qquad \rho = B e^{-\frac{\chi}{AT}}$$

که دران B مقداریست ثابت •

برای اینکه حالت تعادل گاز درنتیجه برخوردها تغییر نکند لازمست تغییرات دانسیته ρ نسبت به پتانسیل χ تابع فرمول ۱٤ باشد •

چون ρ معرف قانون توزیع درفضا است در صورتیکه f هم شامل فضا وهم شامل سرعت است میتوان برای یافتن f درفرمول ۱٤ جمله های مربوط بسرعت را نیز افزود •

ρ فقط تابع χ است در حالیکه f باید تابعی از $\chi + \frac{1}{2} m(u^2 + v^2 + w^2)$ باشد بهترین طریقه تعمیم فرمول ۱٤ طریقه ذیل است.

$$f(u,v,w,x,y,z)=AB\,e^{\frac{-\frac{1}{2}m(u^2+v^2+w^2)-X}{RT}}$$

که در آن AB مقداریست ثابت و A برابر B . معمولا $\frac{1}{2RT}$ را بحرف h نمایش میدهند .

$$(15)\qquad f(u,v,w,x,y,z)=AB\,e^{-hm(u^2+v^2+w^2)-2hx}$$

دوضریب B و e^{-2hx} معرف قانون توزیع مولکولها درفضا هستند بقیه فرمول یعنی قسمت

$$Ae^{-hm(u^2+v^2+w^2)}$$

معرف توزیع سرعت مولکولها در هریك از نقاط فضا خواهد بود .

این قانون که بوسیله ماکسوئل Maxwell کشف شده و بنام او معروف است از قوانین مهم تئوری سینتیك محسوب میشود .

فرض کنیم عدهٔ مولکولهائیکه همنه های سرعت های آنها میان u و v و w و $u+du$ و $u+du$ و $w+dw$ است در هر سانتیمتر مکعب مساوی $dn=nf(u,v,w)\,du.dv.dw$ باشد چنانچه بنویسیم عدهٔ تمام مولکولها در سانتیمتر مکعب مساوی n است خواهیم داشت :

$$\iiint f(u,v,w)\,du.dv.dw=\iiint Ae^{-hm(u^2+v^2+w^2)}\,du.dv.dw=1$$

چنانچه این جمله را برای هر متغیری از $-\infty$ تا $+\infty$ انتگرال بگیریم نتیجه میشود :

$$A=\frac{\sqrt{h^3m^3}}{\sqrt{\pi^3}}$$

و فورمول بشکل ذیل نوشته میشود

$$f(v,u,w) = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}}\, e^{-hm(u^2+v^2+w^2)}$$

$$dn = n\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}}\, e^{-hm(u^2+v^2+w^2)}\, du.dv.dw. \qquad (۱۶)$$

۹ـ اگر رابطه اخیر را نسبت به v و w از $-\infty$ تا $+\infty$ انتگرال بگیریم عدهٔ مولکولهائی در سانتیمتر مکعب که همه های سرعتهای آنها موازی با یك امتداد ox میان u و u+du باشد بدست می آید. نتیجه حاصل عبارتست از

$$dn_1 = n\sqrt{\frac{hm}{\pi}}\, e^{-hmu^2}\, du \qquad (۱۷)$$

این فورمول مشابه فورمول گس Gauss است که برای محاسبه خطا ها بکار میرود .

بوسیله فورمول ۱۸ میتوان عدهٔ مولکولهای dn_c را که سرعت آنها صرف نظر از امتداد میان c و c+dc است حساب کرد . برای چنین مولکولهائی $u^2+v^2+w^2=c^2$ مقداریست ثابت و کافیست که از حجم du.dv.dw برای تمام فضای محتوی میان کره های بشعاع c و c+dc یعنی $4\pi c^2 dc$ انتگرال بگیریم خواهیم داشت

$$dn_c = 4n\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}}\, e^{-hmc^2}\, c^2 dc \qquad (۱۸)$$

منحنی (۲) که معرف تابع $2x^2e^{-x^2}$ است قانون توزیع سرعتها را مجسم میکند . عده سرعتهائیکه مقدار آنها میان دو مقدار مجاور c و c+dc است با سطح هاشور زده شده متناسب است .

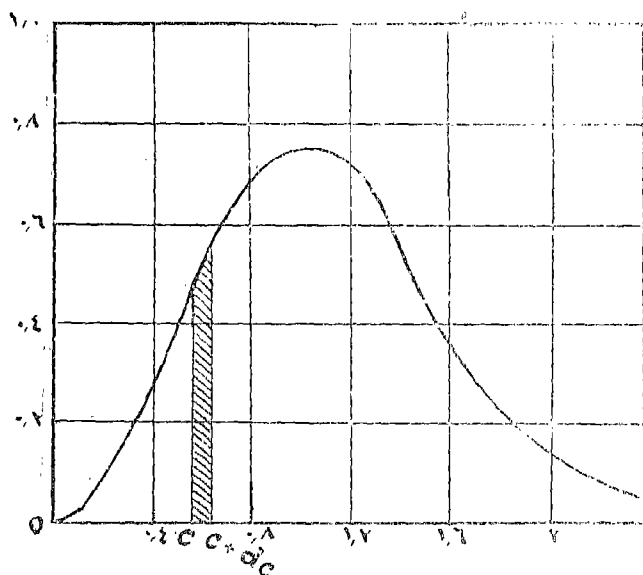
سرعت مربعی متوسط (Vit.quadratique) یعنی سرعت C که مربع آن مساوی مربع متوسط تمام سرعت هاست از انتگرال رابطه فوق بدست میاید این مقدار مساویست با

$$C^2 = \frac{1}{n}\int_0^\infty c^2\, dn_c = \frac{3}{2hm} = \frac{3RT}{m} \qquad (19)$$

بهمین طریق سرعت متوسط $\sqrt{u^2+v^2+w^2}$ که با $\bar{c}$ نمایش داده میشود مساویست با

$$\bar{c} = \frac{1}{n}\int_0^\infty c \cdot dn_c = \frac{2}{\sqrt{\pi hm}} \qquad (\text{ب}19)$$

نسبت دو سرعت مذکور مساویست با

$$\frac{C}{\bar{c}} = \sqrt{\frac{3}{2hm}} : \frac{2}{\sqrt{\pi hm}} = 1{,}086$$

شکل ۲

۱۰ــ با استفاده از فرمولهای فوق میتوان عدهٔ مولکولهائیکه در یك ثانیه در سوی معینی از واحد سطح عبور میکنند (و یا بواحد سطح از دیواره برخورد میکنند) حساب کرد چنانچه محور x بر سطح مورد نظر عمود باشد باتوجه برابطه ۱۸ داریم

$$\gamma = \int_0^\infty u\,dn_u = \int_0^\infty n\frac{\sqrt{hm}}{\sqrt{\pi}}\, e^{-hmu^2}\,u\,du = \frac{n}{2\sqrt{\pi h m}} \qquad (۲۰)$$

ازمقایسه فرمولهای ۱۹ و۱۹ ب و۲۰ نتیجه میشود

$$\gamma = \frac{n}{4}\,c = \frac{n\,C}{\sqrt{6\pi}} \qquad (۲۰ب)$$

اثبات تجربی قانون توزیع سرعتها

۱۱ ـ مطالعه تفصیلی قانون توزیع سرعتها نشان میدهدکه این قانون نه تنها دربارهٔ مولکولهای گاز صادق است بلکه دربارهٔ مولکولهای مایع ـ اتمهای جامدات ـ الکترونهای آزاد درفلزات وحتی دربارهٔ حرکت براونی ذرات متفرق درمایع و گاز نیز صادق است نظر باهمیت ودامنه وسیع این قانون محققین بطرق مختلف درصدد برآمده اندکه با تجربه صحت قانون راثابت کنند. نتایجی که درچند سال اخیر بدست آمده کاملا رضایت بخش و بطرز قابل توجهی صحت قانون را نشان میدهد . میتوان گفت پس از آزمایشهائیکه برای اثبات تجربی وجود حرکت مولکولی (فصل دهم) بعمل آمده این آزمایشها درردیف مهمترین آزمایشهائیست که صحت اصول وقوانین تئوری سینتیک را ثابت میکند .

مهمترین آزمایشهائیکه دراین زمینه بعمل آمده ممکنست بچنددسته تقسیم شود:

استفاده از پدیده دوپلر در تغییر شکل خطوط طیف اتم

میزان نفوذ گازها از سوراخهای کوچک

آزمایش درباره الکترونهائیکه از اجسام گداخته خارج میشوند

آزمایشهای مستقیم برای سنجش سرعت مولکولها یا اتمها

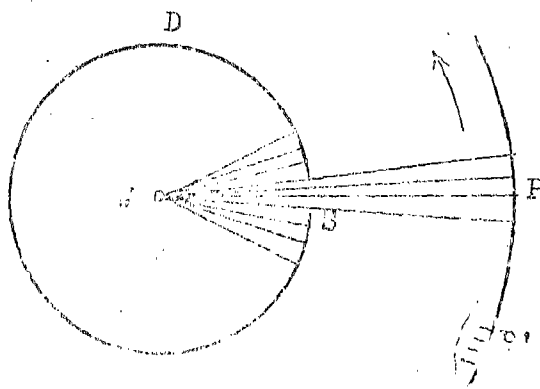
دراینجا بذکر دو دسته اخیر میپردازیم .

۱۳ ـ سرعت الکترونها. سرعت الکترونها راکه درداخل فلز درحرکتند ممکنست تابع قانون توزیع سرعتهای ماکسوئل دانست. نظر بجاذبه ایون (Ions) های مثبت در سطح فلز الکترونها در داخل فلز نگاهداشته میشود. برای خروج از سطح فلز الکترون باید در مقابل پتانسیل موجود در سطح مقدار کاری انجام دهد. چنانچه پتانسیل مذکور V ولت و بار الکتریکی الکترن e باشد موقعیکه سرعت u الکترن ازسرعت u_0 که بوسیله رابطه $x = Ve = \frac{1}{2} m u_0^2$ مشخص است بیشتر شود چون بسطح برسد از آن خارج شده وبحرکت خود ادامه میدهد . تعیین سرعت الکترونها درخارج وسیله ای برای تعیین سرعتی که در موقع خروج ازسطح داشته اند بدست میدهد.

چون این الکترنها را تحت تاثیر پتانسیل هائیکه حرکت آنها را بطیی میکند قرار دهیم میتوان نسبت الکترنهائیکه دارای سرعتهای معینی هستند تعیین نموده و قانون توزیع سرعتهای الکترنها را چه درداخل وچه در خارج فلز بدست آورد آزمایش های اولیه بوسیله ریچاردسن و براون(Richardson ۳۹م F.C Brown ۵م) انجام گرفت بعدا عده دیگر از دانشمندان آزمایشهای متعدد در این باب انجام داده اند بالاخره میتوان آزمایشهای گرنر (۲۱م) Gerner را که در حرارتهای از ۱۴۴۰ تا ۲۴۷۵ درجه مطلق انجام گرفته دقیقترین آزمایشها دانست نتیجه این تجربیات نشان میدهد که سرعت الکترنها کاملا تابع قانون ماکسوئل و همچنین مربوط به دمای T چشمه ایست که الکترنها از آن خارج میشوند .

۱۴ ـ سنجش مستقیم سرعت مولکولها ـ اتواشترن (۴۴م) Otto Stern

در سال ۱۹۲۰ برای اولین باز موفق شده است سرعت مولکولها را مستقیماً اندازه بگیرد .

دستگاهیکه اشترن بکار برده شامل یك رشته پلاتین w است که دور یك محور چرخنده قرار دارد(شکل ۳)روی سیم پلاتین نقره اندودشده و چون در خلاء سیم گرم شود اتمهای نقره مانند اشعه نور در تمام جهات منتشر میشوند . دور محور w استوانه ای نصب شده این استوانه دارای یك شکاف S است یك صفحه P در مقابل شکاف باستوانه متصل است . تمام دستگاه میتواند با سرعت زیاد دور محور بچرخد فاصله رشته تا شکاف درحدود سه میلیمتر و فاصله P از رشته ٦ سانتیمتر است تمام دستگاه در یك محفظه قرار دارد و هنگام آزمایش در این محفظه خلاء ایجاد میکنند موقعیکه دستگاه SP بیحرکت است

شکل (۳)

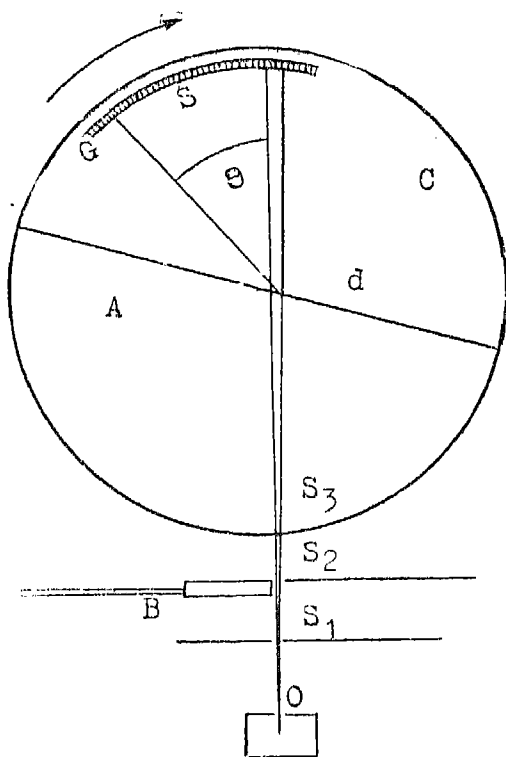
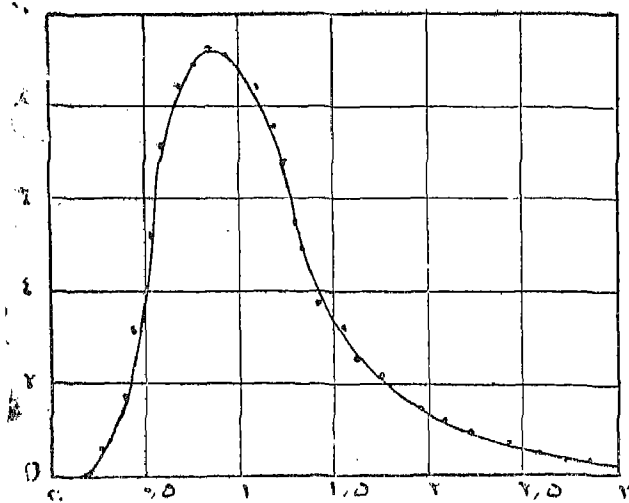
اشعه اتمهای نقره از شکاف خارج شده و در نقطه I روی پلاك P تصویری تشکیل میدهند . موقعیکه دستگاه SP را بچرخانند ضمن مدتی که طول میکشد تا اشعه پس از خروج از شکاف بصفحه P برسند صفحه کمی چرخیده است. چنانچه مولکولهاهمه دارای سرعت مساوی باشند در نتیجه چرخش دستگاه تصویر I باید درعکس جهت چرخش تغییر مکان دهد. میزان تغییر مکان بفاصله رشته w تا صفحه P و سرعت حرکت مولکولها و سرعت چرخش دستگاه بستگی دارد اگر فاصله w تا P را L و سرعت مولکولها را v نامیم زمانیکه طول میکشد

که مولکولهائیکه از رشته خارج میشود بصفحه برسد $\delta = \frac{l}{v}$ است

چنانچه دستگاه در هر ثانیه ۲ دور بچرخد در مدتیکه طول کشیده تا مولکول فاصله PW را بپیماید صفحه باندازه $2\pi r L\delta$ سانتیمتر حرکت کرده و تصویر I' باندازه $S = \frac{2\pi L^2 r}{V}$ نسبت به تصویر I که در موقع سکون دستگاه حاصل شده تغییر مکان میدهد چنانچه سرعت اتمها مختلف باشد تغییر مکان S برای اتمهای مختلف متفاوت است و بجای تصاویر مشخص I در واقع یك طیف روی صفحه P تشکیل میشود با سنجش مقادیر مختلف S و همچنین دانسته اتمها که روی صفحه P رسوب کرده اند میتوان قانون توزیع سرعت را بدست آورد اشترن سرعت متوسط ٦٧٥ متر در ثانیه برای اتمهائیکه از رشته ای با دمای ۱۲۰۰ درجه خارج میشده بدست آورده است نتیجه محاسبه ٦٧٢ است متاسفانه دستگاهی که اشترن بکار برده بقدر کافی دقیق نبوده که بتواند منحنی توزیع سرعتها را بدقت رسم کند .

درسالهای ۱۹۲۷ و ۱۹۳۰ در دانشکده علوم کامبیا روش اشترن باوسائل دقیق تری تحت نظر پرفسور هال و آقایان زارت من (٤٩م) Zartmann و کو (٢٦م) C.KO تکرار شده است

اتمها یا مولکولها از کوره الکتریکی O خارج میشوند (شکل ٤٠) بوسیله شکافهای S_1 و S_2 یکدسته از شعاع های مولکولی موازی جدا شده و از شکاف S_3 داخل استوانه C میشود . استوانه باسرعت ٦٠٠٠ دور دردقیقه میچرخد . روی دیواره استوانه مقابل شکاف S_3 گیره ای پیش بینی شده که بوسیله آن میتوان آئینه G را همیشه در یك محل معینی جای داد. روی آئینه G رابلایه یکنواخت نازکی از فازی که مورد آزمایش است

شکل (٤)

میپوشانند (در این آزمایشها بیسموت بکار رفته است) آئینه را در جای خود گذارده در دستگاه خلاء تولید میکنند. کوره را گرم میکنند و در حالیکه نقاط O و S_1 و S_2 و S_3 در امتداد یک خط قرار دارند و استوانه بدون حرکت است شکاف S_2 را باز میکنند اشعه مولکولی از شکافها عبور کرده و روی گوشه راست آئینه که در امتداد خط $S_1S_2S_3$ واقعست وارد شده در این نقطه رسوب میکنند. پس از مدتی که رسوب حاصل شد صفحه G را بیرون آورده و با میکروفتومتر ثبات از صفحه فتومتری میکنند . مجدداً شیشه را در مکان خود گذارده دستگاه را تخلیه و موتور را براه میاندازند موقعیکه حرکت موتور یکنواخت شد شکاف S_2 را باز میکنند و پس از چند ساعت که بقدر کافی روی صفحه رسوب حاصل شد صفحه را بیرون آورده و مجدداً فتومتری میکنند. منحنی شکل ۵ معرف نتایج آزمایشهای مزبور است. چنانچه در نتایج حاصل اصلاحات لازم از جمله اصلاح مربوط به تغییر وضع شکاف نظر به جمع شدن مولکولهای Bi در اطراف آن و همچنین وجود مولکولهای از نوع Bi_8 در شعاعهای مولکولی منظور گردد منحنی

(شکل ۵)

حاصل با منحنی معرف توزیع سرعت بر طبق قانون ماکسوئل کاملا منطبق خواهد شد .
اخیرا کوهن V.W Cohen زالت A. Ellet آزمایشهای مشابه با اجسام مختلف انجام داده و نتایج بسیار صحیح و دقیقی بدست آورده اند

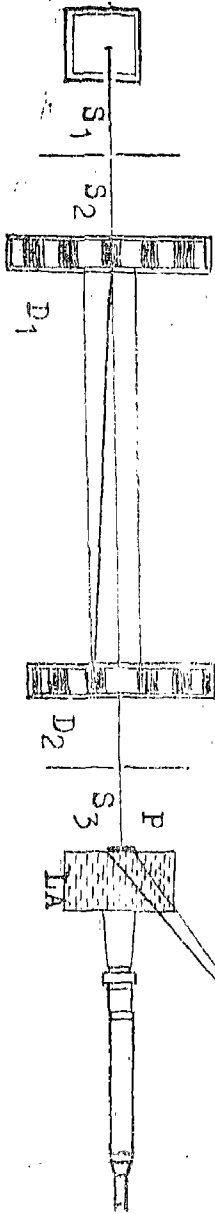
یکدسته آزمایشهای دیگر در این باب بوسیله اتو اشترن و کمپتن Compton و الدریج Eldridge با روش مشابه روشیکه فیزو Fizau برای اندازه گیری سرعت نور بکار برده انجام گرفته . لامرت (۲۹ م) Lammert در ۱۹۲۹ این روش را تکمیل و نتایج قابل توجهی بدست آورده است خلاصه آزمایشهای لامرت بدینقرار است :

اتمهای جیوه از منبع S_1 خارج شده (شکل ٦) و بوسیله شکافهای S_1 S_2 مانند شعاعهای موازی نور روی چرخ D_1 وارد میشوند. چرخهای D_1 و D_2 روی یك محور به فاصله ٦ سانتیمتر نصب شده‌اند و ممکن است با سرعت معینی چرخانده شوند

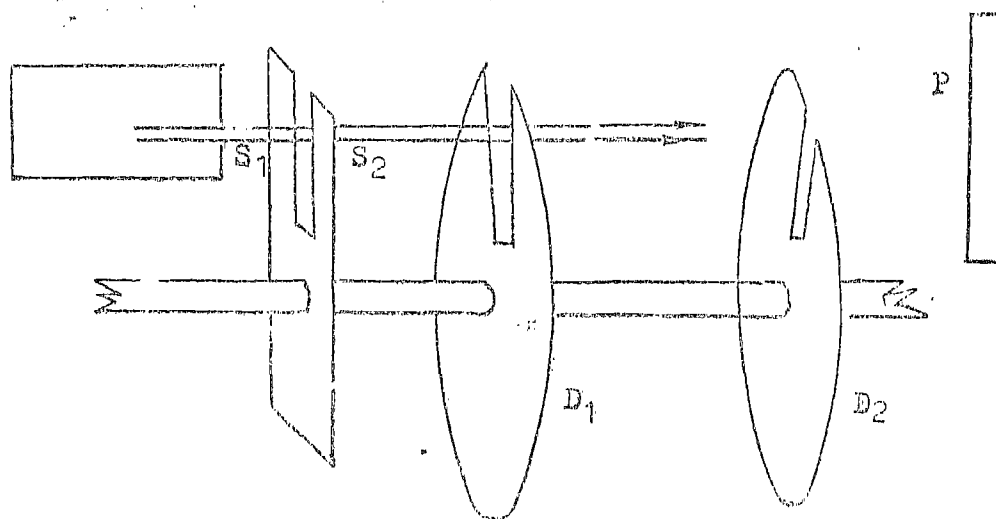
روی هر دو چرخ یك عده سوراخ موجود است . چرخ D_2 طوری روی محور نصب شده که ردیف داخلی سوراخهای D_2 باندازه دو درجه نسبت بسوراخهای D_1 عقب ترند

پشت چرخ D_2 یك شکاف S_3 در امتداد خط S_1 S_2 قرار گرفته و پشت این شکاف یك صفحه شیشه P است که بوسیله هوای مایع (L.A) سرد میشود این صفحه را میتوان

از خارج مشاهده نمود .

برای سهولت بیان و تجسم موضوع فرض کنیم هر یك از چرخهای D_1 و D_2 دارای یك شکاف هستند در هر دور یك بار موقعیکه شکاف چرخ D_1 مقابل شکاف S_2 قرار گیرد یکدسته شعاع از آن عبور کرده بطرف D_2 میرود چون شکاف D_2 باندازه دو درجه عقب است تنها اتمهائی میتوانند از شکاف اخیر خارج شوند که سرعت آنها بقدری باشد که بتوانند فاصله D_1D_2 را درست باندازه زمانیکه طول کشیده تا چرخ D_2 باندازه دو درجه بچرخد فاصله مذکور را بپیمایند اتمهائیکه سرعت آنها بیشتر یا کمتر باشد زودتر یا دیرتر به D_2 رسیده و بقسمتهای پر چرخ برخورد کرده نمیتوانند خارج شوند . بنابر این با تغییر سرعت چرخ میتوان دسته های مختلف اتمهارا که دارای سرعتهای مشخصی هستند جدا کرد موقعیکه اتمها روی صفحه P وارد میشوند بتدریج روی این صفحه رسوبی تشکیل میدهند با تعیین دانسیته رسوب میتوان عده مولکولها را حساب کرد .

بوسیله تجربه های دقیق ثابت شده که پیدایش یک رسوب قابل رؤیت غالباً معرف ورود عده معینی اتم روی هر سانتیمتر مربع از صفحه است و چون دانسیته رسوب بحاصل ضرب شدت

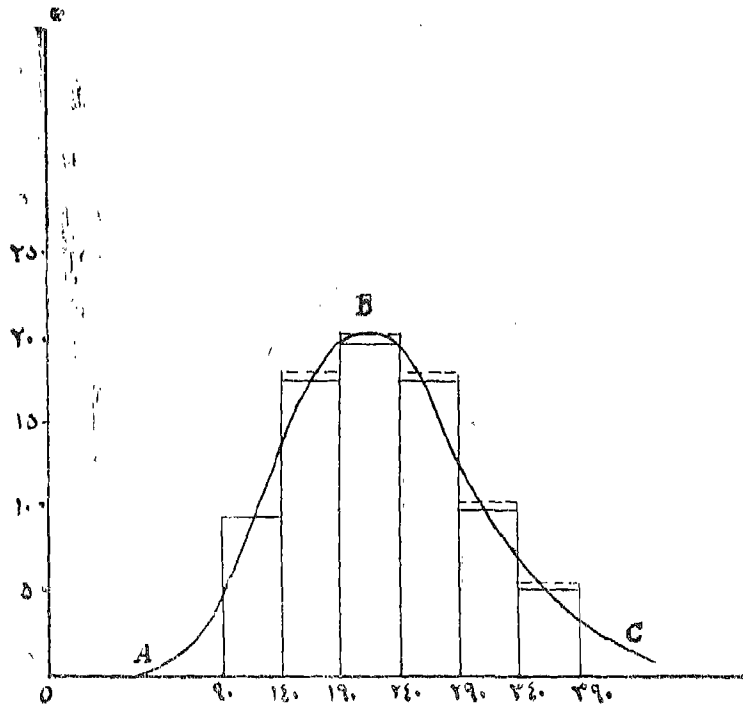
(شکل ٦)

اشعه در زمان بستگی دارد بنا براین سنجش زمان پدیدار شدن ... وسیله‌ای برای سنجش شدت اشعه است .

(شکل ۷)

در واقع نظر باینکه شکافهادارای ابعاد محدودند عملا یکعده گروههای سرعت بدست میآید . لامرت با بکار بردن چرخیکه ۵۰ سوراخ داردوسرعتهای چرخش میان ۱۲ تا ۴۰ دور درثانیه یکعده باند های سرعت که ۵۰ متردر ثانیه با یکدیگر تفاوت داشته اند جدا کرده‌است و شدت های مربوط بآنها را سنجیده‌است درشکل ۸ تغییرات شدت نسبت بسرعتهای مورد آزمایش رسم شده است .

منحنی ABC که از اوساط باند های مذکورمیگذرد کاملا مشابه‌منحنی حاصل از تئوری توزیع ماکسوئل است .

میسنر(۳۴ م) Meissner و شیفرز Scheffers با استفاده‌ازگشت آور مغناطیسی اتمها یک سری آزمایش برای اثبات قانون توزیع سرعت انجام داده‌اند .

اتم پتاسیم Potassium یا لیتیوم Lithium را ازیك میدان مغناطیسی متغیر عبور میدهند. نظر بوجود گشتاور مغناطیسی اتمها بدو دسته قسمت میشوند.

(شکل ۸)

دسته‌ای محور مغناطیسی آنها موازی با میدان و دسته دیگر با زاویه ۱۸۰ درجه (antiparallele) قرار میگیرند. دستدایکه موازی میدان هستند بیاك قطب جذب میشوند و دسته دیگر از این قطب دفع میگردند.

نیروی مغناطیسی ثابت است و شعاعهای اتم موقع بر قرار شدن میدان از مکانیکه در غیاب میدان دارند مقداری تغییر مکان میدهند این تغییر مکان را میتون بوسیله $S = \frac{1}{2} at^2$ نمایش داد با $a = \frac{\gamma}{m} \frac{\partial H}{\partial Z}$ که در آن γ معرف گشت آور مغناطیسی اتم و t زمانیست که اتم در میدان مغناطیسی بوده است $\frac{\partial H}{\partial Z}$ معرف

میزان تغییر شدت میدانست .

زمان $t = \frac{l}{c}$ مدت زمانیست که طول میکشد تا یك مولکول که دارای سرعت c است در مقابل قطب آهن ربا فاصله l را بپیماید. چون این مقدار را در رابطه بگذاریم داریم

$$S_c = \frac{1}{2} \frac{\Upsilon}{m} \frac{\partial H}{\partial Z} \frac{l^2}{c^2}$$

بکمك این فرمول باسنجش مقادیر S میتوان صحت قانون توزیع ماکسوئل را ثابت کرد.

نتایج حاصل از آزمایشهای مذکور و آزمایشهای دیگر که از لحاظ اختصار از ذکر آنها خود داری میکنیم بطرز قابل توجهی صحت قانون ماکسوئل را ثابت میکنند

فصل سوم

گازهای کامل

۱۴ـ محاسبه فشار در گازهای کامل ـ تأثیر گاز روی جدار های ظرفی که آنرا محدود میکند در نتیجه ضربه هائیست که ازطرف مولکولها روی جدار وارد میشود . فشار حاصل جمع تمام نیروهائیست که دریك لحظه ازطرف مولکولها بر واحد سطح وارد میشود .

چون ابعاد سطح که مورد آزمایش قرار میگیرد نسبت بابعاد مولکولها زیاد است این تأثیر پیوسته بنظر میرسد ولی در واقع تأثیر بوسیله یکا یك مولکولها که باسطح بر خورد میکنند بظهور میرسد .

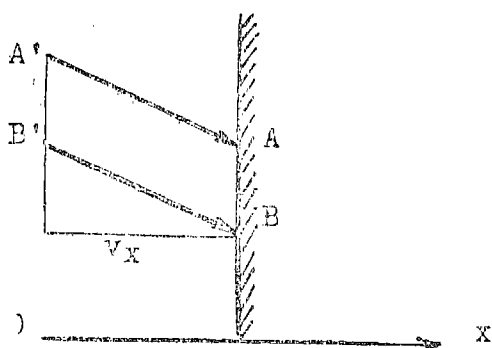
برای محاسبه فشار مولکولهای گاز را باجسام بی نهایت کوچك و با ابعاد غیر قابل ملاحظه‌ای تشبیه میکنیم و بعلاوه فرض میکنیم که هم اجسام مذکور و هم دیواره ها دارای قابلیت ارتجاع کامل (اجسام الاستیك Elastique) باشند

فشاریکه روی واحد سطح وارد میشود p و همنه عمودی نیروئی که در لحظه t بوسیله یك مولکول در حال بر خورد با دیواره روی جدار وارد میشود f نامیم ، فشار مقدار متوسط مجموع نیروهای f است . جمع تمام نیروهائیکه بوسیله مولکولهای مختلف در این لحظه وارد میشود مساوی Σf و کلیه تأثیر

که در زمان T وارد میشود مساوی مقدار متوسط حاصل جمع مذکور یعنی $P = \frac{1}{T}\int_0^T \Sigma f.dt$ است

برای سهولت محاسبه میتوان زمان T را مساوی یك ثانیه فرض کرد ضمنا میدانیم که اثر P فقط در مدت برخورد (Choc) موجوداست بنا بر این کافیست که انتگرال در مدت برخورد حساب شود و بالنتیجه خواهیم داشت

$$P = \int \Sigma f.dt \qquad (۲۱)$$

انتگرال $\int f.dt$ بطوریکه گفتیم باید برای هر مولکول درمدت ضربه حساب شود

فرض کنیم دیواره برامتداد OX عمود باشد بنا باصل کنش و واکنش f مساوی و بعلامت مخالف اثریست که دیواره روی مولکول در امتداد OX وارد میکند . معادله حرکت مولکول در این امتداد عبارتست از

$$m.d(Vx) = -\int f.dt$$

(شکل ۹)

بطوریکه درمکانیك دیده ایم انتگرال $-\int f dt$ در مدت ضربه مساوی با تغییرات مقدار حرکت است پس اگر Vx و V'x سرعتهای قبل و بعد از ضربه باشد تغییرات مقدار حرکت مساوی $m(V'x - Vx)$ و رابطه ۲۱ بشکل ذیل در میآید

$$P = \Sigma mVx - \Sigma mV'x$$

چون ضربه ها الاستیك فرض شده و سرعتها بطرز یکنواخت توزیع شده و قانون توزیع سرعت در نتیجه وجود ضربه ها تغییر نمیکند هر دو جمع ازحیث

قدر مطلق مساوی و با علامت مخالفند پس $P = 2\Sigma m.v_x$

جمع Σ باید نسبت به تمام مولکولهائیکه بطرف دیواره متوجهند انجام گیرد.

چنانچه عده مولکولها در هر سانتیمتر n باشد این جمع مربوط به $\frac{n}{2}$ مولکول خواهد بود میان مولکولهای مزبور آن عده را در نظر میگیریم که سرعتهای آنها مشخص و مساوی AA' باشد چنانچه dn عده این مولکولها در سانتیمتر مکعب باشد عده‌ای از این مولکولها که در یك ثانیه بواحد سطح دیواره برخورد میکنند در ابتدای ثانیه در استوانه $ABB'A'$ م توی هستند. حجم استوانه مذکور مساوی $V_x = V_x \times 1$ و عده مولکولهای مذکور مساوی $V_x.dn$ میباشد مجموع جمله هائیکه در عبارت P باین عده مولکول مربوط است برابر است با

$$2mV_x.V_x dn = 2mV_x^2 dn \quad \text{و} \quad P = \Sigma 2mV_x^2.dn$$

چنانچه بجای V_x سرعت متوسط C_x را بکار بریم خواهیم داشت

$$P = 2mC_x^2 \cdot \frac{n}{2} = nmC_x^2$$

از طرف دیگر داریم

$$V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V'$$

$$C^2 = C_x^2 + C_y^2 + C_z^2$$

چون توزیع سرعت در تمام جهات یکنواخت است از لحاظ تقارن داریم

$$C_x^2 = C_y^2 = C_z^2 = \frac{C^2}{3}$$

$$P = \frac{nmC^2}{3} \qquad (۲۲)$$

چنانچه توده ویژه را ρ نامیم

$$P = \frac{1}{3}\rho C^2 = \frac{2}{3}\left(\frac{\rho C^2}{2}\right) \qquad (۲۳)$$

رابطه اخیر نشان میدهد که مقدار عددی فشار در یك گاز کامل مساوی دو ثلث انرژی سینتیك انتقالی مولکولهای موجود دریك سانتیمتر مکعب گازاست

چنانچه V حجم یك مولکول گرم یعنی حجم N مولکول باشد داریم $n = N/V$ و از طرف دیگر توده مولکولی M برابر است با Nm چون بجای n و m مقادیر N/V و M/N را در رابطه $P = \frac{nmC^2}{3}$ بریم نتیجه میشود

$$PV = \frac{nmC^2}{3} = \frac{2}{3}\frac{MC^2}{2} \qquad (24)$$

۱۵ ـ قانون گازهای کامل ـ با مقایسه رابطه ۲٤ و فورمول $PV = RT$ گازهای کامل میتوان نتایجی چند اخذ نمود از جمله :

قانون ماریت ـ بنا بقانون ماریت در دمای ثابت حاصل ضرب PV مقداریست ثابت از رابطه ۲٤ نتیجه میشود :

انرژی سینتیك متوسط گاز از فشار مستقل است و فقط تابع دمای گازمیباشد

انرژی داخلی گاز که مساوی انرژی سینتیك مولکولهاست از فشار مستقل است (قانون ژول)

قانون گای لوساك و شارلـ بنا بقانون گای لوساك وشارل حاصل ضرب PV متناسب با درجه حرارت مطلق است .

$$PV = \frac{2}{3}\frac{MC^2}{2} = RT \qquad \frac{MC^2}{2} = \frac{3}{2}RT \qquad (25)$$

قانون اووگادرو آمپر ـ بنا بقانون آووگادرو وحاصل ضرب PV دریك دمای مشخصی برای تمام گاز ها یکی است بنا به رابطه فوق انرژی سینتیك متوسط انتقالی یك مولکول در یك دمای مشخصی برای تمام گاز ها یکی است .

چنانچه در فورمول ۲۵ بجای M مقدارش mN را گذارده و طرفین

را بر N تقسیم کنیم رابطه ۲۶ بدست میآید. عدد K را عدد بولتزمن گویند

$$\frac{mC^{۲}}{۲} = \frac{۳}{۲} \frac{R}{N} T = \frac{۳}{۲} KT \qquad ۲٦$$

مقادیر عددی ضرائب فوق عبارتند از

$K=۱,۳۲۵\times ۱۰^{۱٦}$ $\qquad N=٦,۰٥\times ۱۰^{۲۳}$ $\qquad R=۸,۳۱٥\times ۱۰^{۷}$

فصل چهارم

یکی پاری انرژی *

۱۶ - در فصول گذشته برای پیدا کردن فورمول $(\frac{mC^2}{2} = \frac{3}{2} KT)$ در واقع گازهائیکه شامل مولکولهای مشابه بودند مورد مطالعه قرار دادیم برای اینکه تعریف دمائیکه بنا باصطلاح تئوری سینتیك از رابطه فوق نتیجه میشود کامل و عمومی باشد لازمست موضوع انتقال انرژی در باره مخلوطی از گازهای مختلف تعمیم داده شده و مورد مطالعه قرار گیرد

میخواهیم انتقال انرژی را هنگام برخورد دومولکول بیکدیگر درنظر گیریم فرض کنیم این دومولکول یکی متعلق به گازودیگری متعلق بدیوارهظرف باشد بعلاوه فرض میکنیم که مولکولها کروی و کاملا الاستیك باشند . امتداد حرکت در موقع بر خورد رابرای محور ox اختیارمیکنیم توده دو مولکول وسرعتهای آنها راقبل از بر خورد بترتیب $m\ u\ v\ w$ و $m'\ u'\ v'\ w'$ نامیم

چون بر خور در امتداد ox صورت میگیرد همنهای سرعت موازی با محور های oy و oz در نتیجه بر خورد تغییر نمیکند بنا بر این همنههای سرعت پس از

---

* Equipartition d'energie

برخوردعبارتنداز $\bar{u}\ v\ w$ و $\bar{u}'\ v'\ w'$

معادلات انرژی ومقدار حرکت بشکل ساده ذیل در میآید

$$\frac{1}{2}\ mu^2 + \frac{1}{2}\ m'u'^2 = \frac{1}{2}\ m\bar{u}^2 + \frac{1}{2}\ m'\bar{u}'^2 \qquad ۲۷$$

$$mu + m'u' = m\bar{u} + m'\bar{u}' \qquad ۲۸$$

این روابط را میتوان بشکل ذیل نوشت

$$m\ (\bar{u}^2 - u^2) = -\ m'\ (\bar{u}'^2 - u'^2)$$
$$m\ (\bar{u} - u) = -\ m'\ (\bar{u}' - u')$$

با تقسیم روابط فوق عضو بعضو نتیجه میشود

$$\bar{u} + u = \bar{u}' + u'$$
$$\bar{u}' - \bar{u} = -\ (u' - u)$$

از این روابط نتیجه میشود که سرعتها در موقع برخورد تغییر جهت دادهاند میدانیم که در بر خورد الاستیك این شرط محقق است .

چون روابط فوق الذکر را حل کنیم خواهیم داشت

$$\left\{\begin{aligned} (m + m')\ \bar{u} &= (m - m')u + 2m'u' \\ (m + m')\bar{u}' &= -\ (m - m')\ u' + 2mu \end{aligned}\right. \qquad ۲۹$$

اگر چنانچه m توده مولکول مربوط بدیواره و m' توده مولکول گاز باشد در نتیجه بر خورد دو مولکول بیکدیگر دیواره انرژی در یافت میکند که مقدار آن مساویست با :

$$\frac{1}{2}\ m(\bar{u}^2 - u^2) = \frac{1}{2}\ m\ (\bar{u} - u)\ (\bar{u} + u) =$$
$$\frac{2mm'}{(m+m')^2}\ \ (m'u' + mu)\ (u' - u) =$$
$$\frac{2mm'}{(m+m')^2}\ \{(m'u'^2 - mu^2) + (m-m')uu'\} \qquad ۳۰$$

موقعیکه برخورد روی میدهد سرعت u مولکول متعلق بدیواره ممکنست مثبت یامنفی باشد

این مولکول بطور کلی در امتداد ox حرکت دائم نداشته و مکان آنهم صرفنظر از ارتعاشاتیکه بطرف داخل و خارج روی میدهد تغییر نمیکند بنا براین مقدار متوسط سرعت u صفر خواهد شد بالنتیجه اگر عده زیادی بر خورد در نظر گیریم مقدار متوسط uu^1 صفر است و مقدار متوسط انرژی که دیواره در یافت میکند معادلست با:

$$\frac{2mm^1}{(m+m^1)^2}\left(\overline{m^1u^{1\,2}} - \overline{mu^2}\right) \quad 31$$

در این رابطه $\overline{mu^2}$ معرف مقدار متوسط mu^2 است و خطوطیکه در بالای حروف گذارده ایم برای مشخص کردن مقادیر متوسط است .

چنانچه $\overline{m^1u^{1\,2}}$ از $\overline{mu^2}$ بزرگتر باشد دیواره انرژی دریافت کرده ودمای آن بالا میرود و بالعکس اگر $\overline{mu^2}$ بزرگتر باشد گاز انرژی در یافت میکند اگر تعادل دما برقرار است دیواره و گاز دارای دمای مساوی هستند دیواره نه انرژی داده و نه دریافت میکند . بنا براین

$$\overline{mu^2} = \overline{m^1u^{1\,2}} \quad 32$$

اینك فرض کنیم دو نوع از گاز در ظرف محتوی است توده وسرعت مولکول نوع دوم را بوسیله w^{11} و u^{11} و v^{11} و m^{11} نمایش میدهیم . فرض کنیم تعادل دما برقرار و هردو گاز با ظرف دارای دمای مشترک کند بالنتیجه دراثر بر خورد انتقال انرژی از دیواره بگاز و بالعکس روی نمیدهد و رابطه (۳۲) بشکل ذیل در میآید .

$$\overline{mu^2} = \overline{m^1u^{1\,2}} = \overline{m^{11}u^{11\,2}} \quad 33$$

چون مولکولها در تمام جهات بتساوی در حرکتند میتوانیم بنویسیم

$$\overline{m^1v^{1\,2}} = \overline{m^1w^{1\,2}} = \overline{m^1u^{1\,2}}$$

عین این روابط برای مولکولهای نوع دوم نیز نوشته میشود پس با توجه به رابطه (۳۳) خواهیم داشت

$$\frac{1}{2}\overline{m''(u''^2 + v''^2 + w''^2)} = \frac{1}{2}\overline{m'(u'^2 + v'^2 + w'^2)} \quad (24)$$

بنا بر این وقتیکه دو گاز مخلوط شده اند در دمای مساوی انرژی سینتیك مولکولهای آنها مساویست • سرعت مولکولهائیکه توده آنهـا کمتر است بطور متوسط بیش از سرعت مولکول هـائی است که توده آنهـا بیشتر است بطوریکه اختلاف سرعت تاثیر اختلاف توده را درمیزان انرژی سینتیك جبران کرده و بالنتیجه انرژی سینتیك هر دو دسته بطور متوسط مساوی میشود

مطالعه حرکات ستارگان در فضا موارد تشابه قابل توجهی بنا حرکتهـای مولکولهای یک گاز نشان میدهد •

از جمله رابطه سرعت و توده اجرام سماوی تا حد معینی تابع اصل یکی باری انرژی است بدینمعنی که ستاره های سبك با سرعت زیاد تر و ستـاره هـای سنگین با سرعت کمتری در فضا حرکت میکنند بطوریکه انرژی سینتیك یك کوکب با جرم معینی تقریبا معادل انرژی سینتیك کوکب دیگری که جرمش بمراتب بـا اولی تفاوت دارد میباشد •

نتیجه فرق یعنی تساوی انرژی سینتیك متوسط مولکولهای با توده های مختلف یك حالت خصوصی از اصل کلی است که تحت عنوان اصلی یکی باری انرژی نامبرده شد •

تساوی انرژی سینتیك مولکولهای مختلف را میتوان بوسیله فورمول ۱۸ نیز نشان داد• فرض کنیم مخلوطی از گاز های مختلف داریم که مولکولهای هر یك دارای توده های m_1 و m_2 و m_3 و m_4 •••• باشد میدانیم که پس از اختلاط گاز ها کاملا مخلوط شده و تعادل حرارتی و فشار بر قرار میشود

چنانچه در باره این مخلوط نیز همان استدلال که در جمله ۷ برای تعیین

قانون توزیع سرعت برای گاز واحدی بیان شد تکرار کنیم همان قانون توزیع سرعت را برای هریك از گروپ های مولکول بدست میآوریم مثلا فرمول

$$dn_1 = n_1 \cdot 4\sqrt{\frac{h^3m_1^3}{\pi}} \cdot e^{-hm_1C_1^2} \cdot C_1^2 \cdot dc_1$$

که برای عده مولکولهائیکه توده آنها m و سرعتشان میان C_1 و $C_1 + dC$ واقع است بدست میآید برای مولکولهائیکه توده های آنها m_2 و m_3 وغیره است نیزمیتوان بکار برد کافیست که اندیس m را به ۲ ۳ ٤ ۰۰۰۰ تبدیل نمود.

با توجه باینکه مقدار h برای همه اجسام یکی است (تعادل حرارتی) میتوان رابط ۱۹ را برای هریك از مولکولها نوشت

$$C_1^2 = \frac{3}{2hm_1} \quad C_2^2 = \frac{3}{2hm_2} \quad C_3^2 = \frac{3}{2hm_3} \cdots\cdots$$

$$\frac{m_1C_1^2}{2} = \frac{m_2C_2^2}{2} = \frac{m_3C_3^2}{2} = \frac{3}{4h}$$

بطوریکه قبلا دیدیم نظر بوجود تقارن مقادیر متوسط انرژی

$$\frac{1}{2}mw^2 \quad \frac{1}{2}mv^2 \quad \frac{1}{2}mu^2$$

مربوط به هر یك از درجات آزادی مساوی و معادل $\frac{1}{3}\frac{mC^2}{2}$ میباشد و

بالنتیجه میتوان گفت که انرژی متوسط مولکولی برای درجات مختلف آزادی بطور یکسان توزیع شده است (یکی باری انرژی) ومقدارانرژی برای هردرجه آزادی مساوی $\frac{1}{3} \cdot \frac{mC^2}{2}$ میباشد .

۱۷ - مقدار عددی سرعت متوسط مولکول ـ چون مقادیر فشار و دانسیته گاز را میتوان با آزمایش معلوم کرد بوسیله رابطه های $P = \frac{1}{3}\rho C^2$ و $C/c = 1.086$ میتوان مقادیر سرعت مربعی متوسط C و سرعت متوسط c را حساب کرد. درجدول ذیل مقادیر مربوط به چند جسم درج شده است .

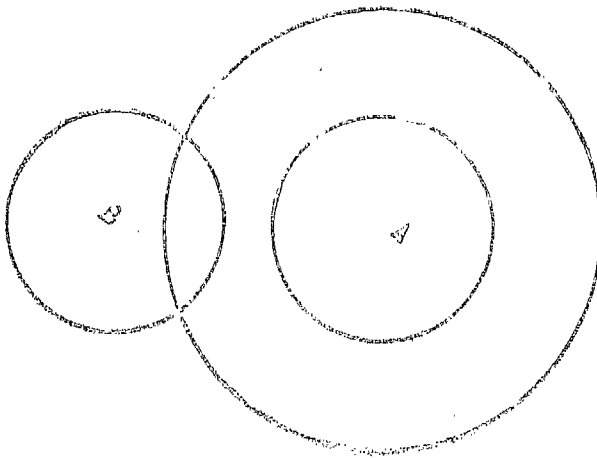
جدول ۱ ـ سرعت متوسط مولکولی در دمای صفر درجه سانتیگراد

اسم گاز	C سرعت مربعی متوسط سانتیمتر در ثانیه	c سرعت متوسط سانتیمتر در ثانیه
ئیدروژن	۱۸۳۹۰۰	۱۶۹۴۰۰
هلیوم	۱۳۱۰۰۰	۱۲۰۷۰۰
بخار آب	۶۱۵۰۰	۵۶۵۰۰
نئون	۵۸۴۰۰	۵۳۸۰۰
اکسید دوکربن	۴۹۳۰۰	۴۵۴۰۰
ازت	۴۹۳۰۰	۴۵۴۰۰
اتیلن	۴۹۳۰۰	۴۵۴۰۰
اکسیژن	۴۶۱۰۰	۴۲۵۰۰
آرگون	۴۳۱۰۰	۳۸۰۰۰
انیدرید کربنیک	۳۹۳۰۰	۳۶۲۰۰
کریپتن	۲۸۶۰۰	۲۶۳۰۰
گزنون	۲۲۷۰۰	۲۰۹۰۰
بخار جیوه	۱۸۵۰۰	۱۷۰۰۰
هوا	۴۸۵۰۰	۴۴۷۰۰
الکترون آزاد	۱۱۱۴×۱۰^{۷}	۱۰۲۶×۱۰^{۷}

فصل پنجم

پویش آزاد

۱۸ – پویش آزاد ـ فاصله ای را که یك مولکول میان دو بر خوردمتوالی می پیماید (پویش آزاد) خیلی متفاوت است ولی میتوان مقدار متوسط این فاصله ها را که پویش آزاد متوسط نامیده میشود حساب کرد

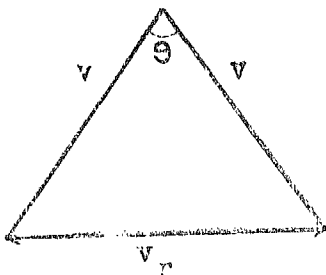
گر چه مولکولها کروی نیستند ولی در اولین تقریب میتوان در محاسبه پویش آزاد آنها را کروی شکل فرض کرد و بعلاوه فرض میکنیم که جنس آنها کاملا الاستیك میباشد قطر هر مولکول را با حرف σ نمایش میدهیم دو مولکول B و A موقعی بیکدیگر بر خورد میکنند که فاصله مراکز آنها به اندازه σ شود و چنانچه کره ای بشعاع σ دور هر ول

شکل ۱۰

مولکول A در نظر گیریم مراکزمولکولهای‌دیگر C, D ... نمیتوانند درداخل این کره قرار گیرند

کره بشعاع σ را کره محافظت نام نهاده اند . میتوان تصور کردهنگامیکه A در فضا حرکت میکند کره محافظت خویش را نیزبجلومیراند اگر V سرعت این مولکول باشد (بدوا فرض میکنیم این سرعت در یك ثانیه بدون تغییر است)

حجمی را که این کره در یك ثانیه میپیماید مساوی $\pi\sigma^2 V$ میباشداگر عده مولکولها در واحد حجم n باشد با فرض اینکه تنها مولکول A حرکت میکند و سایر مولکولها بیحرکتند کره‌محافظت باندازه $\gamma = \pi\sigma^2 V n$ باربمراکز مولکولهای دیگر بر خورد میکند بنا بر این عده برخورد های مولکول A با مولکولهای دیگر در هر ثانیه γ است چون مسافت مطویه V است پویش‌آزاد متوسط مساوی خواهد بود با :

$$l = \frac{V}{\gamma} = \frac{1}{\pi\sigma^2 n} \qquad ۳۵$$

در واقع باید حرکت سایر مولکولها نیز ملحوظ گردد وبجای سرعت V سرعت نسبی متوسط $\overline{V_r}$ دو مولکول در نظر گرفته شود.فرض‌کنیم مولکول B نیز با سرعت V حرکت میکند . سرعت‌نسبی‌دو مولکول‌رامیتوان بوسیله بردار V_r نمایش‌داد . چنانچه‌زاویه‌دوامتداد حرکت Θ باشد داریم

شکل ۱۱ .

$$V_r = 2v.\sin.\frac{\Theta}{2}$$

باید حد متوسط V_r را برای‌تمام مقادیر Θ معلوم کرد .

سطح dS ازکره محافظت رادر نظر گیریم احتمال اینکه B در امتداد واقع میان Θ

و $\Theta+d\Theta$ بطرف dS نزدیك شود با زاویه جسمی در dS که بوسیله دو امتداد مذکور مفروز گردد متناسب است . زاویه جسمی مذکور بو سیله سطح منطقه ای که روی کره بشعاع واحد و محدود به زوایای Θ و $\Theta+d\Theta$ جدا شود مشخص است این سطح برابراست با $2\pi\sin.\Theta.d\Theta$

بنا بر این برای اینکه حد متوسط کلیه مقادیر Vr رابدست آریم کافی است Vr را در $2\pi Sin.\Theta.d\Theta$ ضرب کرده حاصل را از صفر تا π انتگرال بگیریم و نتیجه را بر 4π قسمت کنیم

$$Vr = \frac{1}{4\pi}\int_0^\pi 2v.\sin.\frac{\Theta}{2}\times 2\pi\sin.\Theta.d\Theta =$$

$$2v\int_0^\pi \sin^2.\frac{\Theta}{2}.\cos.\frac{\Theta}{2}.d\Theta = \frac{4v}{3}$$

بنا براین عده بر خورد ها در واقع عبارت است از $\gamma' = \pi n\frac{4v}{3}6^2$ و

$$l = \frac{\gamma}{\gamma'} = \frac{v}{\frac{4}{3}v\pi 6^2 n} = \frac{3}{4n\pi 6^2} \qquad 36$$

در محاسبه دقیق تری باید بجای سرعت Vr سرعتی اختیار کرد که بر طبق قانون ماکسوئل بدست میآید دراینصورت برای پویش آزاد رابطه ۳۷ نتیجه میشود

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi 6^2 n} \qquad 37$$

برای گاز مشخصی پویش آزاد متوسط با عکس n و یا بعبارت دیگر با عکس دانسیته $(nm=\rho)$ متناسب است و بالنتیجه در دمای ثابت برای گازی که مشابه گاز کامل باشد پویش آزاد با فشار متناسب است .

چون 6 برای گاز های مختلف متفاوت است پس پویش آزاد به جنس گاز نیز بستگی دارد .

ماکسوئل در حالت‌عمومی و از جمله‌برای گاز های غیر خالص (موقعیکه‌در گازی که‌توده مولکولهای آن m است مولکولهای گاز دیگر با توده m' موجود باشد) محاسبه پویش آزاد را انجام داده

چنانچه $\sigma_1 = \frac{\sigma' + \sigma}{2}$ قطر متوسط دو نوع مولکول باشد پویش آزاد متوسط مولکول با توده m' از رابطه ذیل بدست میاید

$$l' = \frac{1}{n\pi\sigma_1^2 \sqrt{1 + m'/m}} \qquad (38)$$

۱۹ ـ قانون توزیع پویش‌های آزاد ـ همانطور که سرعتهای مولکولها بطور کلی با سرعت متوسط تفاوت دارد و طبق قانون ماکسوئل در اطراف این سرعت متوسط توزیع شده‌اند پویش های آزاد نیز بطور کلی با پویش آزاد متوسط تفاوت دارند و بر طبق قانون معینی در اطراف پویش آزاد متوسط توزیع میشوند .

مولکولهائی را در نظر گیریم که بدون برخورد فاصله x را به پیمایند فرض میکنم ضریب احتمال برای اینکه در پیمایش فاصله dx متعاقب فاصله x نیز بر خورد روی ندهد برای تمام مولکولها یکسان باشد با توجه باصطلاحات تئوری احتمالات میتوان این منظور را به عبارت ذیل بیان نمود :

ضریب احتمال برای عدم وجود برخورد در مسیر $x + dx$ از دو ضریب احتمال مستقل تشکیل شده

۱ ـ ضریب احتمال‌عدم وجود بر خورد در مسیر x که آنرا با $f(x)$ نمایش میدهیم

۲ ـ ضریب احتمال عدم‌وجود بر خورد در مسیر dx متعاقب x این‌ضریب بشکل $1 - adx$ نمایش داده میشود زیرا احتمال بر خورد در مسیر کوچک dx

لزوما متناسب با این مسیر است (میتوان ضریب a را دراولین تقریب مقداری ثابت فرض کرد در واقع این ضریب از فاصله x مستقل است ولی ممکن است بسرعت مولکول بستگی داشته باشد) پس ضریب احتمال برای اینکه مولکول فاصله x و متعاقب آن فاصله dx را بدون بر خورد به پیماید مساوی $(۱-adx)$ $f(x)$ میباشد از طرف دیگر بنابه‌تعریفیکه برای تابع $f(x)$ کردیم این احتمال مساوی $f(x+dx)$ است بنا براین :

$$f(x+dx) = f(x) + f'(x)\,dx = f(x)\,(۱-a.dx)$$

$$f'(x) = -af(x)$$

$$f(x) = b.e^{-ax} \qquad ۳۹$$

که در آن b مقداری است ثابت •

برای تعیین b میتوان گفت موقعیکه مسافت مطویه صفر باشد شك نیست که برخورد روی نمیدهد در چنین حالتی مقدار ضریب احتمال که در حالت یقین است مساوی یك است پس برای $x=o$ داریم $f(x)=۱$

از این رو نتیجه میشود $b=۱$

برای تعیین a میتوان بطریق ذیل عمل کرد : فرض کنیم عده برخوردهای یك مولکول در ثانیه، ۲ باشد ۲ معرف عده پویشهای آزاداین مولکول درثانیه نیز میباشد میان این پویش ها عده ای طولشان از x زیادتر است این عده را میتوان با عبارت ذیل نمایش داد •

$$۲\,f(x) = ۲e^{-ax}$$

همچنین میتوان عده پویشهائیکه طولشان میان x و x+dx است از روابط ذیل بدست آورد

$$\left\{ \begin{array}{l} ۲e^{-ax} - ۲e^{-a(x+dx)} = ۲e^{-ax}(1 - e^{-a.dx}) \\ \qquad = ۲a dx\ e^{-ax} \end{array}\right.$$

چون $e^{-a\cdot dx}$ را بوسیله فورمول ماك لورن بسط داده و نظر بکوچکی a.dx بجمله اول قناعت کنیم رابطه فوق بشکل $۲a.e^{-ax}dx$ در میاید)

جمع طولهای این پویشها برابر است با $۲ax.dx.e^{-ax}$

چنانچه این جمع را شامل تمام مسیر هائیکه دریك ثانیه پیموده شده بنمائیم از رابطه ذیل سرعت مولکول بدست میاید

$$v = ۲a\int_0^\infty e^{-ax}x.dx = \frac{۲}{a} \qquad ۳۹$$

پویش آزاد متوسط عبارت است از

$$a = \frac{۱}{l} \text{ و } l = \frac{v}{۲} = \frac{۱}{a} \qquad ۴۰$$

بالنتیجه ضریب احتمال برای اینکه مولکولی بدون برخورد مسیر x را به پیماید f(x) است

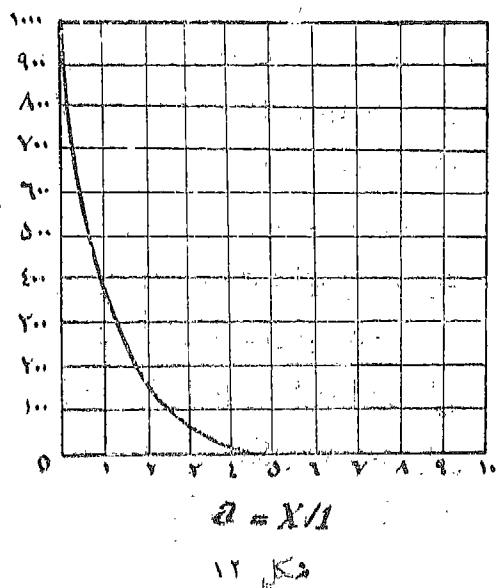
$$f(x) = e^{-ax} = e^{-x/l} \qquad ۴۱$$

که در آن l پویش آزاد متوسط است .

بنا به فورمول فوق اگر N مولکول با سرعت مشترك C در لحظه معینی حرکت کنند پس از پیمایش طول x عده‌ائیکه هنوز برخورد نکرده‌اند $Ne^{-x/l}$ خواهد بود

در جدول ذیل عده مولکولها نسبت بمقادیر مختلف پویش با فرض N=۱۰۰ حساب شده است

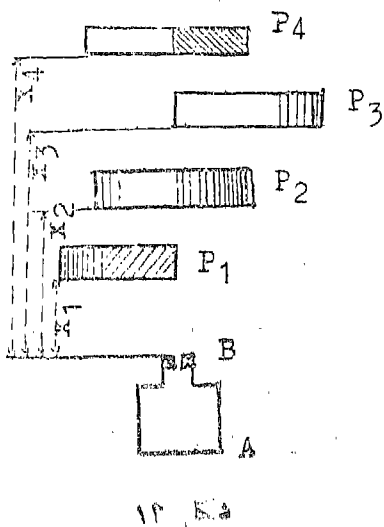
x/l	۰	۰.۰۱	۰ر۰۲	۰ر۱	۰ر۲	ر۲۵	۰ر۳۲
$Ne^{-x/l}$	۱۰۰	۹۹	۹۸	۹۰	۸۲	۷۸	۷۲
x/l	۰ر۵	۱	۲	۳	٤	٤ر۱٦	
$Ne^{-x/l}$	٦۱	۳۷۰	۱٤	۵	۲	۱	.

از روابط فوق نتیجه میشود عـده مولکولهائیکه پویش آزاد آنهـا از l بزرگتر است خیلی محدود است مثلا یك مولکول روی ۱٤۸ مولکول دارای پویش آزاد بیش از پنج برابر l است یـك مولکول روی ۲۲۰۱۷ دارای پویش آزادی ده برابر l و یك مولکول روی $۲ر۷ \times 10^{42}$ دارای پـویـش آزادی صد برابر l میباشد.

شکل ۱۲

شکل ۱۲ منحنی نمایش تغییرات $f(x) = e^{-x/l}$ است بطوریکه از روی این منحنی مشاهده میشود از هزار مولکول که با مقدار $x=0$ شروع بحرکت کرده اند ۳۷۵ عدد فاصله $\frac{x}{l} = 1$ یا $X = l$

را پیموده اند و ۶۷۰ مولکول تا فاصله $\frac{x}{l} =$ ٥ر٤ یا $x =$ ٥.٤ l رفته اند
و ۱۸ مولکول تا فاصله $\frac{x}{l} = ٤$ یا $x = ٤l$ رفته اند این منحنی بخوبی
نشان میدهد که نقطه مربوط به $x = l$ مرکز ثقل منحنی است و پویشهای
آزاد در اطراف این نقطه توزیع شده اند .

۳۰ - تعیین تجربی پویش آزاد - در فصل ششم خواهیم دید با استفاده
از روابطی که برای تعیین یک عده از ضرائب فیزیکی از قبیل ضریب غظلت —
ضریب پراش گاز - ضریب هدایت گرما - ..... که بوسیله اصول تئوری سینتیک
بدست آمده و با سنجش ضرائب مذکور میتوان مقادیر عددی پویش آزاد را
حساب کرد .

در فصول دیگر روابطی بدست خواهیم آورد که بدان وسیله شعاع
مولکولها را میتوان حساب کرد با داشتن شعاع مولکولها پویش آزاد از رابطه
۳۷ نتیجه میشود . در اینجا بذکر دو آزمایش که صحت نتایج حاصل از مطالعه
نظری را مستقیما نشان میدهد میپردازیم
ماکس بورن Max Born ٤ م باسنجش
دانسیته نقره رسوب شده روی صفحه هائیکه
در فواصل مختلف در مسیر اشعه اتمهای
نقره قرار داده صحت قوانین مربوط
به پویش آزاد را نشان میدهد .
از دهانه باریک B یک کوره الکتریکی
(اوله کوآرتز) شکل ۱۳ شعاعهای
اتم نقره خارج میشود داخل دستگاههوا

شکل ۱۳

با فشار خیلی کم است . بالای سوراخ B چهار صفحه برنجی یکی بالای دیگری و بفاصله یکسانتیمتر از یکدیگر قرار دارد وسط صفحه‌های برنجی سوراخ دایره‌ای شکل تعبیه شده است مراکز هر چهار سوراخ در امتداد خطی که از مرکز B عبور میکند واقع است . شعاعهائیکه از B خارج میشود میتوانند از این سوراخها آزادانه عبور کنند . چهار صفحه شیشه‌ای P_1 P_2 P_3 P_4 بشکل قطاع دایره روی چهار صفحه برنجی گذارده شده بطوریکه مراکز قطاع ها برمرکز سوراخها منطبق است هریك از چهار قطاع در ۹۰ درجه بعد از قطاع قبلی قرار دارند بدین طریق هریك از شیشه ها $\frac{1}{4}$ راه شعاعهای اتمیرا که از سوراخها عبور میکنند سد میکنند بدین وسیله پرده هائی در فواصل مختلف در سر راه اتمها موجود است .

هنگام آزمایش صفحات برنجی را بوسیله هوای مایع سرد میکنند . لوله A بدستگاه تخلیه و وسائل سنجش فشار مربوط است و میتوان در داخل دستگاه فشار مقتضی بر قرار نمود . در لوله A نقره را تحت فشارهای مختلف تبخیر میکنند اشعه اتمی ضمن عبور از سوراخهای مذکور روی شیشه های سرد یکه در فواصل مختلف سر راه آنها گذارده شده رسوب میکند با وسائل فوتو متری دانسیته رسوب نقره را روی هر یك از پلاکها اندازه میگیرند چنانچه قانون توزیع پویشهای آزاد صحیح باشد برای دانسیته D روی پلاکی که در فاصله x از مبداء قرار دارد ا بایستی داشته باشیم

$$D = D_0 e^{-x/l}$$

در این رابطه x فاصله صفحه و مبداء B و l پویش آزاد متوسط است برای اینکه از تاثیر منبسط شدن شکل هندسی اشعه نیز جلو گیری شود برن بطریق ذیل عمل کرده است .

مقدار دانسیته d_1 را هنگامیکه هیچ گازی در محفظه وجود ندارد و پویش

آزاد برابر طول اطاق آزمایش بوده است سنجیده است همچنین مقدار دانسیته D_1 روی همین پلاك ولی هنگامیکه در اطاق گاز وجود دارد و پویش آزاد است سنجیده‌شده . برای پلاك که در فاصله x_1 از نقطه B قرار دارد داریم

$$D_1 = d_1 e^{-x_1/l}$$

چون این عمل را برای پلاك دیگری که در فاصله x_2 از مبداء قرار دارد نجام دهیم خواهیم داشت

$$D_2 = d_2 e^{-x_2/l}$$

از دو رابطه فوق نتیجه میشود

$$\frac{D_1}{D_2} \times \frac{d_2}{d_1} = e^{(x_2 - x_1)/l}$$

$$= \frac{x_2 - x_1}{\mathrm{Log}\left(\frac{D_1}{D_2} \times \frac{d_2}{d_1}\right)} \qquad ٤٢$$

درآزمایشهای بورن $x_2 - x_1 = ١$ بوده است در یك سری از آزمایشها موقعیکه فشار ٠٠٥٨ر٠ میلیمتر بوده نتیجه حاصل برای پویش آزاد $l = ١ر٧$ سانتیمتر است

موقیکه فشار ٠٠٤٥ر٠ میلیمتر بوده نتیجه حاصل برای پویش آزاد $l = ٢ر٤$ سانتیمتر است

با ملاحظه اشکالات آزمایش میتوان گفت که ثابت بودن حاصل ضرب pl با تقریب کافی نتیجه شده است . چون مقدار l مربوط به فشار جوی راحساب کنیم اعداد $l = ١ر٣ \times ١٠^{-٥}$ و $l = ١ر٤ \times ١٠^{-٥}$ نتیجه میشود نتایج حاصل برای l از سنجش ضریب غلظت هوا $l = ٠ر٩٩ \times ١٠^{-٥}$ و از سنجش ضریب غلظت در بخار جیوه که گازی یك اتمی و مشابه بخار نقره

است $I = ۲\times۱۰^{-۵}$ میباشد بنا بر این نتیجه حاصل برای پویش آزاداتم نقره در هوا که با سنجش مستقیم بدست آمده با ملاحظه اشکال آزمایش کاملارضایت بخش است .

بیلز (۱ م) F. Bielz بمنظور تعیین 6 در موقع برخورد اتمهای نقره و مولکولهای ازت آزمایشهای برن را با دقت فراوان تکرار کرده است پویش آزاد را بوسیله رابطه $D_x^{n} = D_0 e^{-x/l}$ حساب کرده است و بازای مقادیر ۲۲ و ۳۲ و ۴۲ میلیمتر برای x نتایج ذیل را برای حاصل ضرب pl بدست آورده است .

۰٫۰۱۳۲ ۰٫۰۱۰۴ ۰٫۰۰۹۷ ۰٫۰۱۰۹ ۰٫۰۰۹۴ ۰٫۰۰۹۴۵

که حد متوسط آن ۰٫۰۰۹۸ میباشد از آزمایشهای بیلز برای حرکت اتمهای نقره در ازت در فشار جوی پویش آزاد مساوی $۱٫۲۹\times۱۰^{-۵}$ نتیجه‌میشود با ملاحظه اشکال آزمایشها میتوان نتایج تجربی حاصل را دلیل کافی بر صحت نتایج نظری دانست .

فصل ششم

توضیح بعضی از پدیده های فیزیکی بوسیله ضربه های مولکولی و پویش آزاد

۲۱ — بوسیله مطالعه ضربه هـای مولکولی و پویش آزاد میتوان بسیاری از پدیده های فیزیکی از قبیل غلظت ـ رسانائی گرمائی ـ پراکـنده شدن گـاز ۰۰۰۰۰ را توضیح داد

هنگام حدوث بر خورد میان دو مولکول انرژی ـ مقدار حرکت و توده محفوظ میماند انرژی خلق نشده و از بین نخواهد رفت یك مقدار انرژی از یکی از مولکولهای بر خورد کننده بدیگری منتقل میشود بنا بر این مولکولهای متحرك ممکنست مانند حاملین انرژی تلقی شوند که در موقع برخورد انرژی خـود را بیکدیگر منتقل میکنند .

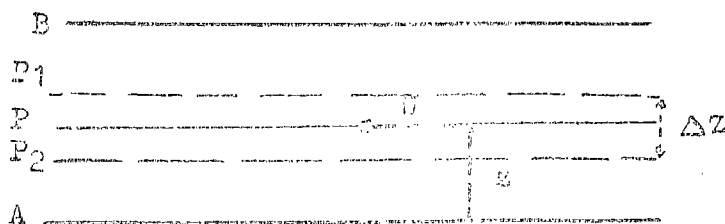
مطالعه این نقل و انتقال انرژی در نتیجه بر خورد های متوالی وسیله توضیح پدایده رسانائی گرما در یك گاز است .

چنانچه انتقال مقدار حرکت را مورد مطـالعه قرار دهیم میتوانیم غلظت یا اصطکاك داخلی را توضیح دهیم زیرا بطوریکه خواهیم دید در نتیجه وجـود غلظت

است که دو لایه مجاور از شاره ای متمایل باحراز سرعت مشترك میشوند و ایـن کیفیت در نتیجه انتقال مقدار حرکت از لایه‌ای بلایه دیگر روی میدهد . بالاخره مطالعه حرکت مولکولها وسیله توضیح پدیده پراش است .

۴۳ ـ غلظت یا اصطکاك داخلی گازها (viscosité) درون گاز در صفحه موازی A و B که دارای سطحی وسیع باشند در نظر گیریم . فرض میکنیم تیغه A ثابت و صفحه B درسطح خود حرکت میکند . آزمایش نشان میدهد که صفحه A تحت تاثیر قرار میگیرد

چون گاز مانند یك شاره کامل نیست مانند آنست که گاز بصفحه متحرك چسبیده‌و در نتیجه وجود اصطکاك داخلی حرکت بتدریج درتمام گاز منتقل میشود تا آنجا که صفحه ثابت نیز تحت تاثیر قرار میگیرد

شکل ۱٤

بنا بمعادله بنیادی دینامیك مقدار عددی نیروئیکه روی توده مشخصی تاثیر میکند مساوی تغییرات مقدار حرکت این توده در واحد زمان است . چون قسمتی از گاز که در بالای یك سطح که بفاصله z از سطح A قرار دارد روی قسمت گاز که در زیر این سطح واقع است یك نیروی شتاب دهنده واردمیکند و بر عکس تحت تاثیر نیروی مبطئه قسمت اخیر قرار میگیرد پس میان دو منطقه مقدارحرکت مبادله میشود. جمع جبری مقادیر حرکتی که در واحد زمان ازواحد سطح مذکور

که آنرا P نامیم عبور میکند میزان نیروی اصطکاك داخلی‌را بدست‌میدهد .

میتوان ثابت کرد هنگامیکه رژیم دائمی برقرار است‌سرعت‌لایه های‌مختلف گاز متناسب با فاصله z آنها از سطح ثابت A است یعنی در یك سطح P که فاصله آن تا سطح A z است سرعت کششی گاز بشکل $U = az$ است (a عدد یست ثابت) قسمت گاز که بالای سطح P قرار دارد روی قسمتیکه در پائین P است نیروی شتاب دهنده ای وارد میکند که میزان آنرا نسبت بواحد سطح P میتوان بشکل

$$F = \Upsilon a = \Upsilon \frac{dU}{dz} \qquad ۴۳$$

نوشت Υ ضریب غلظت یا ضریب اصطکاك داخلی گاز نام دارد .

علت پیدایش این نیرو را میتوان بطریق ذیل توضیح داد

فرض کنیم یك مولکول که در سطح P_1 ضربه بآن وارد میشود ضربه ثانوی را در سطح P_2 ببیند و فاصله این دو سطح Δz باشد ضربه اخیر باید بطور متوسط سرعت V_x مولکول را درامتداد کشش باندازه $a\Delta z = \Delta U = \Delta V_x$ زیاد کند بنا بر این باید میان مولکول و بقیه گاز نیروی f موازی با سرعت U موثر باشد که مقدار آن در هر لحظه بوسیله رابطه $f . dt = m\, d(V_x)$ مشخص شود چنانچه از این رابطه در زمان حدوث ضربه انتگرال بگیریم خواهیم داشت $\int f.dt = m\ \Delta V_x = m.\ a\Delta z$ نیروی کلی F معادل جمع نیروی مربوط بهریك از مولکول ها ست .

$$F = \Sigma \int f.dt = a\Sigma m.\Delta z$$

برای محاسبه نیروی کلی وارد برقسمتی از گاز که پائین سطح P واقع است باید جمع فوق را نسبت به تمام مولکولهائیکه در واحد زمان از این سطح

عبور میکنند حساب کرد .

بطور تقریب میتوان فرض کرد اگردر واحد حجم n مولکول موجود باشد یك سوم از این مولکولها بطور عمود بر P حرکت میکند و د و ثـلث در دو امتداد عمود دیگر تنها د سته اولی از سطح P عبور میکند چنانچه سرعت‌متوسط آنها را V_m فرض کنیم عده مولکولهائیکه از واحد سطح عبور میکنندمساوی $1/3\ nV_m$ خواهد بود بالا خره میتوان گفت کـه فاصله Δz همواره مساوی پویش آزاد متوسط l است در نتیجه خواهیم داشت

$$F = 1/3 .\ nV_m\ a.m.l \qquad ٤٤$$

چون رابطه ٤٣ را با رابطه ٤٤ مقایسه کنیم نتیجه میشود

$$\Upsilon = 1/3 .nmV_m\ l = 1/3 .\rho V_m \qquad ٤٥$$

برای محاسبه دقیقتر بایددر واقع بجای V_m قانون توزیع سرعت در اطراف سرعت متوسط V_m را بکار برد و بجای پویش آزاد متوسط قانون توزیع پویش آزاد در اطراف پویش آزاد متوسط را بکار برد نتیجه حاصل باز بشکل

$$\Upsilon = k\rho Vl$$

است ولی مقدار عددی k مساوی ٤٩٩ر۰ میباشد . اگر بجای l مقدارش $\frac{1}{\sqrt{2}\pi 6^2 n}$ را بگذاریم خواهیم داشت

$$\Upsilon = \frac{0.499.n.m.v}{\sqrt{2}\pi 6^2 n} = \frac{0.499\ m\ v}{\sqrt{2}\pi 6^2} \qquad ٣٦$$

بوسیله آزمایش چه با طریقه دو صفحه که در بالاذکرشد وچه بار وشهای دقیقتر مانند مطالعه جریان شاره از یك لوله موئی شکل (جمله ٧٣) میتوان مقدار عددی ضریب اصطکاك داخلی Υ را برای گاز های مختلف تعیین کرد .

با داشتن γ و سرعت متوسط V_m بوسیله رابطه ٤٥ میتوان پویش آزاد متوسط l را حساب کرد نتیجه محاسبه درشرائط عادی میزان پویش آزاد متوسط را برای ئیدروژن $۱۵٫۸ \times ۱۰^{-۶}$ و برای هوا $۸٫٤۵ \times ۱۰^{-۶}$ بدست میدهد

در جمله های بعد رابطه دیگری میان مقدار l و ضرائب فورمول واندر و الز بدست خواهیم آورد بدینوسیله میتوان با داشتن l مقدار б یعنی قطر مولکولها را حساب کرد .

با در دست داشتن پویش آزاد متوسط مولکولها میتوان عده بر خوردهائیکه در هر ثانیه روی میدهد همچنین زمان متوسط پیمایش مسیر را حساب کرد این زمان برای هوا در شرایط عادی $۱٫۳ \times ۱۰^{-۱۰}$ ثانیه است . چنانچه هوا درصفر درجه و با فشار نیم میلیمتر جیوه باشد زمان مذکور در حدود ۲×۱۰^{-۷} ثانیه است

۴۳ ـ تاثیر فشار درضریب غلظت در جمله ۱۸ دیدیم که پویش آزاد متوسط با عکس دانسیته متناسب است اگر دمای گاز ثابت باشد ضریب اصطکاك داخلی ازدانسیته گاز مستقل خواهد بود و در چنین حالتی ازفشار مستقل است صحت این نتیجه که ظاهرا غیر منتظر است بوسیله آزمایش های چند درفشارهای متوسط (از چند میلیمتر جیوه تا چند اتمسفر) ثابت شده است و خود دلیلی بر صحت اصول تئوری سینتیك میباشد

در فشار های خیلی زیاد یافشارهای خیلی کم میزان فشار در ضریب γ مو ثر است ولی این کیفیت دلیل بر عدم صحت نتیجه فوق نمیشود زیرا در محاسبا تیکه منجر به حصول نتیجه مذکور شد از نیروهای داخلی و تاثیر مو لکو لها روی یکدیگر صرفنظر شددر صورتیکه در فشارهای زیاد نمیتوان ازاین نیروها صرفنظر کرد از طرف دیگر در فشار های خیلی کم در حدود یك هزارم میلیمتر که بسهولت میتوا ن ایجاد نمو د میزان پویش آزاد در حدود ۱۰ سانتیمتر است این فاصله

ممکنست از ابعادظرف زیادتر باشد بنابراین مولکول بدون برخورد تمام فضارا بپیماید و نتابرخورد بدیواره صورت خواهد گرفت و اگرچنانچه مولکول جای کافی برای پیمایش پویش آزاد l نداشته باشد با توجه بنحو استدلالی که برای پیدا کردن رابطه ٤٥ نمودیم نتیجه حاصل از این فورمول برای ضریب غلظت صحیح نخواهد بود. بدون اینکه بتفصیل بمبحث این تئوری بپردازیم همینقدر متذکر میشویم که نتایج حاصل از آزمایش و نتایج حاصل از محاسبه بوسیله فورمولهائیکه با در نظر گرفتن نکات فوق الذکر تنظیم شده با تقریب کافی متوافق است برای نمونه جدول ۲ راکه در آن تغییرات ضریب غلظت نسبت بدانسیته در فشار های مختلف برای ازت در پنجاه درجه سانتیگراد قید شده است درج میکنیم در ستون دوم مقادیر η بنا به آزمایشهای میشل و گیبسون (۳۵ م) Michel درج شده و در ستون سوم مقادیر η که از محاسبه بر طبق فورمول تئوری انسکوگ Enskog (۱۸ م) بدست آمده درج شده است از طرف دیگر چنانچه پویش آزاد درنتیجه ابعادمحدود ظرف نتواند از یک مقدار l_0 زیاد تر شود بنا به رابطه ٤٥ η نمیتواند از ۱/۳ $k\rho v l_0$ بزرگتر شود بنا بر این با نقصان l مقدار η نیز کم میشود تجربه نقصان ضریب غلظت را در فشار های خیلی کم نشان میدهد

۳۴ ـ تاثیر دما درضریب غلظت ـ چون سرعت متوسط مولکولی باریشه دوم دمای مطلق متناسب است از رابطه $\eta = \frac{٠٫٤٩٩ m v}{\sqrt{٢}\pi\sigma^{٢}}$ نتیجه میشود که ضریب η تابع دما است و چنانچه مولکولها کره هائی کاملا الاستیك باشند ضریب غلظت با ریشه دوم دمای مطلق متناسب خواهد بود .

تجربه نشان میدهد تغییر η با افزایش دما بیش از آنست که ذکر شد در واقع چنین هم باید باشد زیرا فرض اینکه مولکولها کره هائی هستند

جدول ۲

ضریب غلظت ازت در پنجاه درجه سانتیگراد در فشار های مختلف

فشار بحسب اتمسفر	نتیجه آزمایش $\Upsilon \times ۱۰^{٦}$	نتیجه محاسبه $\Upsilon \times ۱۰^{٦}$
۱۵ر۳۷	۱۹۱ر۳	۱۸۱
۵۷ر٦۰	۱۹۸ر۱	۱۹۰
۱۰٤ر۵	۲۰۸ر۸	۲۰۵
۲۱۲ر٤	۲۳۷ر۳	۲۲٤
۳۲۰ر٤	۲۷۳ر۷	۲٦٦
٤۳۰ر۲	۳۱۲ر۹	۳۰۸
۵٤۰ر۷	۳۵۰ر۹	۳٤۸
٦۳۰ر٤	۳۷۸ر٦	۳۸۰
۷٤۲ر۱	٤۱٦ر۳	٤۱۸
۸۵٤ر۱	٤۵۵ر۰	٤۵۵
۹٦۵ر۸	٤۹۱ر۳	٤۹۲

الاستیاك فرضی است تقریبی و بنا بر این نتایج حاصل از این فرض نیز باید نتایجی تقریبی تلقی شود و در مواقع لزوم در فورمولهای حاصل اصلاح لازم بعمل آید تا با نتایج تجربی وفق دهد .

از جمله اصلاحی که باید منظور شود موضوع تاثیر دما در مقدار σ است بطوریکه در جمله ۱۸ متذکر شدیم برخورد موقعی روی میدهد که سطح کره محافظ (کره بشعاع σ) از مرکز مولکول دیگری عبور کند و یا بعبارت دیگر مقدار σ بفاصله متوسط تقارب مولکولها در موقع بر خورد بستگی دارد شك نیست که این فاصله به نیروهای جاذبه و دافعه موجود میان مولکولها و همچنین بانرژی جنبشی مولکولها بستگی دارد چون افزایش دما مرادف با افزایش انرژی جنبشی و بالنتیجه افزایش سرعت است در نتیجه افزایش سرعت میزان نفوذ هر مولکول در موقع برخورد در میدان نیروی مولکول دیگر افزوده میشود و مانند آنست که ابعاد مولکولها را کم کند .

بنابر این اگر چنانکه مولکولهای گازی را که بوسیله میدان نیروئی احاطه شده‌اند بخواهیم به کره های الاستیاك تشبیه کنیم باید فرض کنیم که ابعاد مولکولها با تغییر درجه حرارت تغییر میکند و چون دما زیاد شود مولکولها کوچك میشوند با این فرض ملاحظه میشود که تغییر γ در نتیجه تغییر دما هم از لحاظ این است که با تغییر دما سرعت v تغییر میکند و هم از لحاظ اینکه با تغییر دما σ تغییر میکند بالنتیجه این تغییر فقط با ریشه دوم دما متناسب نبوده و خیلی سریعتر است .

با درنظر گرفتن قوانین معرف میدان نیرو های موجود در اطراف مولکولها

و ملاحظه نکات فوق الذکر میتوان فورمولهائیکه تغییرات Υ را نسبت به تغییر دمای T بدست میدهد . تنظیم کرد و بر عکس مطالعه تجربی تغییرات Υ نسبت به دما وسیله‌ای است برای مطالعه میدانهای نیرو که مولکولها را احاطه میکند

مطالعات بسیاری دراین زمینه بعمل آمده است، دراینجا فقط بذکر فورمول سوترلند Sutherland قناعت میکنیم

$$\Upsilon = \Upsilon_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{C+T_0}{C+T}$$

Υ ضریب غلظت در ۲۷۳٫۲ = T_0 و C مقداری است پایا ۰

در جدولهای ۳ و ٤ که بوسیله برایتن باخ Breitenbach (۲۷م) تنظیم شده مقادیر تجربی و مقادیر حاصل از محاسبه درج شده است بطوریکه ملاحظه میشود نتایج باتقریب کافی متوافق است. مطالعه دقیق‌تری نشان میدهد که فورمول سوترلند در دماهای خیلی پست برای گاز هائیکه دمای بحرانی آنها خیلی کم است از قبیل هیدروژن و هلیوم و غیره صادق نیست و برای این منطقه دما بهتر است از فورمولهای دیگری مانند فورمولهائیکه چاپمن و انسکوگ بکار برده‌اند استفاده نمود. در بسیاری از مواقع میتوان از رابطه ساده تر ذیل

$$\Upsilon = \Upsilon_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \qquad (\text{ب } ٤٧)$$

استفاده نمود Υ_0 ضریب غلظت در صفر درجه سانتیگراد است ۰ مقدار n را با آزمایش برای هر گاز در منطقه دمای مورد نظر تعیین میکنند ۰ در جدول ٥ مقادیر n که با آزمایش برای یکعده از گازها بدست آمده درج شده است ۰

جدول ۳ اتیلن

t درجه سانتیگراد	γ آزمایش	γ محاسبه
۲ر۲۱−	۰ر۰۰۰۰۸۹۱	۰ر۰۰۰۰۸۹۰
۱۵ر۰	۱۰۰۶	۱۰۱۲
۹۹ر۳	۱۲۷۸	۱۲۷۸
۱۸۲ر۴	۱۵۳۰	۱۵۱۹
۳۰۲ر۰	۱۸۲۱	۱۸۳۳

جدول ٤ ایندریدکربنیک

t° C	γ آزمایش	γ محاسبه
۲۰ر۷−	۰ر۰۰۰۱۲۹۴	۰ر۰۰۰۱۲۸۴
۱۵ر۰	۱۴۵۷	۱۴۶۲
۹۹ر۱	۱۸۶۱	۱۸۵۷
۱۸۲ر۴	۲۲۲۱	۲۲۱۶
۳۰۲ر۰	۲۶۸۲	۲۶۸۶

جدول ۵ مقادیر n از فورمول ۴۷ ب

گاز	n	گاز	n
ئیدرژن	۰ر۶۹۵	هوا	۰ر۷۶۸
		اکسیژن	۰ر۸۱۴
هلیم	۰ر۶۴۷	ارگن	۰ر۸۲۳
نئون	۰ر۶۵۷	اکسید د ازت	۰ر۸۹۰
ازت	۰ر۷۵۶	ایندرید کربنیک	۰ر۹۳۵
		کلر	۱ر۰
اکسید دو کربن	۰ر۷۵۸	اسید کلر ئیدریک	۱ر۰۳

۳۵ انتقال انرژی - فرض میکنیم بهر مولکول یك عظمت غیر مشخصی G مربوط است که مقدار آن در تمام گاز یکسان نبوده و از منطقه ای به منطقه دیگر تغییر کند در گاز سطحی مانند P در نظر گرفته میخواهیم مقدار G را (که در نتیجه جنبش مولکولی) در واحد زمان از واحد سطح P عبور میکند حساب کنیم .

فرض میکنیم مقدار متوسط G برای تمام مولکولهای واقع در سطح P (موازی با سطح yx) یکی است و مقدار آن متناسب با ارتفاع z میباشد

$G = az$ و a مقداری است ثابت . $a = \frac{dG}{dz} = Cte.$

یك مولکول که از سطح P عبورمیکند وبا محور z زاویه Θ تشکیل میدهد آخرین ضربه را دریك سطح بارتفاع $z' = z - l.Cos.\Theta$ دیده‌است فرض کنیم که پویش آزاد تمام مولکولها باندازه پویش آزاد متوسط l

است این موکول باندازه

$$az' = (z - l.Cos.\Theta)\frac{dG}{dz}$$

از عظمت G با خود منتقل میکند .

چنانچه n دانسیته مولکولی گاز باشد عده‌مولکولهائی که سرعت آنها با oz زاویه واقع میان Θ وΘ+dΘ تشکیل میدهد مساوی $\frac{n.sin.\Theta.\ d\Theta}{۲}$

است (زاویه جسمی درفضای مخروطی حلقه‌ای شکل واقع میان دو مخروط بزاویه Θ وdΘ + Θ مساوی است با ۲πSin.Θ.dΘ) عده مولکولهائیکه از واحد سطح P در واحد زمان عبور میکند معادل عده مولکولهائی ازطبقه مورد نظر است که در یک استوانه مایل با تمایل Θ بقاعده یک و بارتفاع v.Cos.Θ محتوی است یعنی

$$dn = ۱/۲.nv.Sin.\Theta.Cos.\Theta.d\Theta \qquad ٤٨$$

بنا براین مقدار کلی G که از واحد سطح P در واحد زمان بطرف z (نزولی) عبور کرده است معادل خواهد بود با

$$F = -\int_{0}^{\pi}(z - l.Cos.\Theta)\frac{dG}{dz}.\frac{nv}{۲}Sin.\Theta\ Cos.\Theta.d\Theta$$

$$F = \frac{nvl}{۲}.\frac{dG}{dz}\left\{\int_{0}^{\pi}Cos^{۲}\Theta.Sin.\Theta.d\Theta - \right. \qquad ٤٩$$

$$\left.\frac{۱}{l}\int_{0}^{\pi}z.Sin.\Theta.Cos.\Theta.d\Theta\right\} = \frac{nvl}{۳}.\frac{dG}{dz}$$

چنانچه G معرف مقدار حرکت mu موازی ox باشد داریم

$$F = \frac{vln}{٣} .m \frac{dU}{dz} = \frac{nmvla}{٣}$$

این همان رابطه ٤٤ است که برای تعیین ضریب غلظت ٢ مستقیما بدست آوردیم .

٣٦ — رسانائی گرمائی — یك مولکول که مسافت l را با سرعت C و انرژی F آزادانه میپیماید در واقع مانند آنست که انرژی E را درفاصله l منتقل کرده است بالنتیجه از نقاطی که انرژی زیاد تر است به نقاطی که کمتر است انرژی منتقل میشود و یا بعبارت دیگر از نقاطیکه دما زیاد تر است به نقاطی که دما کمتر است مقداری گرما منتقل میشود .

چنانچه فرض کنیم G معرف انرژی متوسط مولکولی در سطح بارتفاع z است بوسیله رابطه ٤٩ میتوان معادله رسانائی گرمائی (Conductibilité) گاز را بدست آورد .

فرض کنیم تغییرات دمای مطلق T نسبت بارتفاع z سطح P تابع قانون ذیل باشد

$$T = To + z \frac{dT}{dz} \qquad ٥٠$$

که در آن $\frac{dT}{dz}$ مقداری است ثابت .

در واحد زمان از واحد سطح P مقداری گرمای Q عبور میکند

$$Q = k \frac{dT}{dz} \qquad ٥١$$

ضریب k بنا به تعریف ضریب رسانائی گرمائی گاز نام دارد .

از طرف دیگر اگر C_v گرمای ویژه در گنج بایا باشد انرژی گرمائی که بوسیله یك مولکول با توده m منتقل میشود بطور متوسط از رابطه ذیل بدست میاید .

$$mC_vT=mC_v(T_0+z\frac{dT}{dz})$$

جمله ای که من حیث المجموع باعث انتقال گرما ازواحد سطح P است جمله دوم است .

پس
$$G=m.C_v\frac{dT}{dz}z$$

$$\frac{dG}{dz}=mC_v\frac{dT}{dz}$$

و بنا برابطه ٤٩ داریم

$$Q=1/3.nvlmC_v.\frac{dT}{dz}$$

با توجه برابطه ٥٠ داریم

$$K = 1/3.nvlmC_v = \eta C_v \qquad ٥٢$$

معادله ٥٢ رابطه میان ضریب غلظت ـ ضریب رسانائی گرمائی و گرمای ویژه گاز را بدست میدهد بامحاسبه واستدلال دقیق تری میتوان رابطه ذیل را پیدا کرد

$$K = B\eta C_v \qquad ٥٣$$

محاسبه B خیلی مشکل است و بیان آن خارج از حدود این کتاب است نتایج حاصل ازتئوری ماکسوئل ومحاسبات شاپمن Chapman وانسکوك Enskog مقدار ٢٫٥ = B را برای گاز های یك اتمی و ١٫٩ برای گاز های دو اتمی و ١٫٧٥ برای گاز های سه اتمی بدست میدهد تجربه نتایج فوق را تائید

میکند در جدول ۶ مقادیر K و γ که در نتیجهٔ مطالعات اوکن (۱۹ م) Eucken بدست آمده درج میشود .

جدول ۶

ضرایب رسانائی گرمائی و غلظت در دمای صفر درجه سانتیگراد

گاز	$K.10^7$	$\gamma.10^7$
He	۳۳۶۰	۱۸۷۶
Ar	۳۹۰	۲۱۰۲
H^2	۳۹۷۰	۸۵۰
N^2	۵۶۶	۱۶۷۶
O^2	۵۷۰	۱۹۲۲
CO	۴۵۵٫۲	۱۶۷۲
NO	۵۵۵	۱۷۹۴
CO^2	۳۳۷	۱۳۸۰
H^2O	۴۲۹	۱۰۰۶
NH^3	۵۱۳٫۵	۹۲۶

۴۷ — پراش گاز — چنانچه دو ظرف محتوی دو گاز مختلف را که دارای دما وفشار مساوی هستند بهم مربوط کنیم بطوریکه گازسبك تر در بالا و گاز سنگین در پائین قرار داشته باشد بعد از مدتی ملاحظه میشود که دو گاز

درهردوظرف با یکدیگر مخلوط شده اند در واقع مولکولهای گاز اولی دردومی پراکنده شده و مولکولهای گازدومی دراولی پراکنده میشود این پدیده را پدیده پراش گاز نامند .

برای مطالعه نظری میتوان در اولین تقریب روش ساده مذکور در جمله های پیش را بکار برد فرض کنیم l_1 و v_1 پویش آزاد متوسط و سرعت متوسط مشترک گاز اولی و l_2 و v_2 مقادیر مشابه برای گاز دومی باشد n_1 و n_2 دانسیته های دو گاز . فرض میکنیم توزیع دو گاز در هر سطح موازی با سطح xy یکنواخت است وبالنتیجه مقادیر n_1 و n_2 توابع خطی از z میباشد وپراش نیز بموازات محور z صورت میگیرد بعلاوه فرض میکنیم رژیم دائمی برقرار است و n_1 و n_2 بطور صریح تابع زمان نیستند بنابراین مقدمه میتوان برای یک سطح p موازی با xy نوشت :

$$n_1 = \frac{n}{2} - az \qquad n_2 = \frac{n}{2} + az$$

$$a = -\frac{dn_1}{dz} = \frac{dn_2}{dz} = Cte.$$

$$n = n_1 + n_2$$

بنا بقانون آووگادرو دردماوفشارمشابه دانسیته مولکولی تمام گازها یکی است یعنی عده مولکولها در سانتیمتر مکعب برای تمام گاز ها در چنین شرائطی یکسان است از اینرو نتیجه میشود که n مقداریست ثابت و از ثابت بودن n تساوی قدر مطلق های $\frac{dn_2}{dz}$ و $\frac{dn_1}{dz}$ نتیجه میشود

میان مولکولهای نوع اول آن عده که از واحد سطح p در واحد زمان عبور میکنند و با محور z زاویه میان θ و $\theta + d\theta$ تشکیل میدهد بنابرابطه

۴۸ مساویست با :

$$d\gamma_1 = \frac{n'_1 v_1}{2} Sin.\theta.Cos.\theta.d\theta \qquad ۵۴$$

n'_1 معرف دانسیته مولکولی مولکولهای گاز اول درسطح p_1 است . سطح p_1 سطحی است که مولکولهای مذکور آخرین ضربه رادیده‌اند . ارتفاع سطح p_1 عبارتست از

$$z' = z - l_1 Co\theta.d\theta$$

بعبارت دیگر

$$n'_1 = \frac{n}{2} - a(z - l_1 Cos.\theta)$$

$$d\gamma_1 = \left\{\frac{n}{2} - a(z - l.Cos.\theta)\right\} \frac{v_1}{2} Sin.\theta.Cos\theta.d\theta$$

چنانچه نسبت به θ از o تا π انتگرال بگیریم عده مولکولهای نوع اول که در واحد زمان از واحد سطح p در سوی z صعودی عبور کرده‌اند بدست می‌آید .

$$\gamma_1 = \frac{a l_1 v_1}{3} \qquad ۵۵$$

بهمین طریق عده مولکولهای نوع دوم که در واحد زمان از واحد سطح p در سوی z نزولی عبورکرده‌اند عبارتست از

$$\gamma_2 = \frac{a l_2 v_2}{3} \qquad ۵۶$$

چون تفاضل $\gamma_2 - \gamma_1$ عموما صفر نیست برای اینکه فشار در گاز تغییر نکند باید گاز من حیث المجموع دارای حرکتی بطرف z نزولی باشد تا بالنتیجه تغییر دانسیته مولکولی جبران شود . عده مولکولهای نوع اول که از این جهت درواحد زمان ازواحد سطح p عبور میکنند عبارت خواهد بود از

$$\frac{(\gamma_1 - \gamma_2) n_1}{n_1 + n_2}$$

بنابر این عده کلیه مولکولهای نوع اول که منتقل میشوند معادل است با

$$p_1 = \Upsilon_1 - \frac{(\Upsilon_1 - \Upsilon_2)\, n_1}{n_1 + n_2} =$$

$$- \frac{dn_1}{dz} \, \frac{l_1 v_1 n_2 + l_2 v_2 n_1}{3\,(n_1 + n_2)}$$

این عدد متناسب با $\frac{dn_1}{dz}$ وممکن است بشکل $p_1 = - D \frac{dn_1}{dz}$ ۵۷

نوشته شود که در آن $D = \frac{l_1 v_1 n_2 + l_2 v_2 n_1}{3\,(n_1 + n_2)}$ ۵۸

رابطه فوق معادله معروف پراش گاز است . چنانچه سرعت پراش گازاول را v_1 نامیم خواهیم داشت

$$v_1 = - \frac{D}{n_1} \frac{dn_1}{dz} \qquad ۵۹$$

از این رابطه میتوان ضریب پراش D را که برای هر دو گاز یکی است بدست آورد .

حالت ساده خصوصی موقعی است که مولکولهای دو گاز تقریبا دارای وزن و ابعاد مساوی باشند در این صورت l و v برای دو گاز تقریبا مساوی خواهد بود ورابطه ۵۸ ساده میشود $D = \frac{lv}{3}$

از رابطه $\Upsilon = \frac{\rho l v}{3}$ نتیجه میشود $D = \frac{\Upsilon}{\rho}$ (۶۰)

آزمایش های متعدد بوسیله . هارتك وشمیت Hartek , Schmidt و همچنین بوسیله بوردمن Boardman و ویلد wild, انجام گرفته صحت نتایج فوق را تائید میکند .

حالت خصوصی قابل توجه دیگر موقعی است که دانسیته n_2 نسبت به n_1 خیلی کوچك باشد (مثلا گازی که کاملا خالص نباشد n_1 دانسیته گاز اصلی و n_2 دانسیته گاز ضمیمه) در این حالت داریم

$$D = \frac{l_2 v_2}{3} \qquad (61)$$

میتوان ضریب پراش گازی راکه بادانسیته خیلی کم در گاز دیگری پراکنده شده با آزمایش بدست آورد. تعیین تجربی D وسیله دیگری است برای محاسبه پویش آزاد l

فصل هفتم

معادلات گنشتی گازهای حقیقی

۲۸ ـ درفصل سوم برای محاسبه فشار مولکولها را مانند نقاط مادی تصور کرده و بعلاوه از تاثیر مترادف آنها نسبت بیکدیگر (جز در موقع برخورد) صرف نظر کردیم بدیهی است موقعیکه پویش آزاد نسبت بابعاد مولکول خیلی بزرگ نباشد نمیتوان از تاثیر ابعاد مولکول صرف نظر کرد

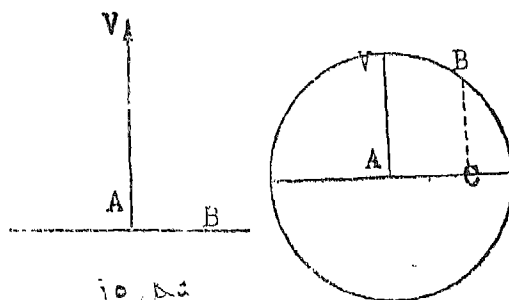
از طرف دیگر عدم صحت قانون ژول درباره گازهای حقیقی نشان میدهد که انرژی داخلی یك گاز حقیقی تنها مساوی انرژی سینتیك مولکولها نیست و باین انرژی که فقط بدما بستگی دارد باید انرژی دیگری افزوده شود این انرژی مربوط بکاری است که باید مصرف نمود تا باوجود جذب مترادف مولکولها آنها را از یکدیگر جدا کرد انرژی اخیر با افزایش حجم زیاد میشود و تابع قانون ژول نیست

بعبارت دیگر میدانیم علت اینکه حجم مایعات تقریبا ثابت است در نتیجه وجود نیروهای التصاق داخلی ویانیروهای جاذبه میان مولکولها است . از طرف دیگر پیوستگی حالت مایع و گاز نشان میدهد گرچه درگازها بواسطه اینکه فواصل میان مولکولها زیاد است نیروی التصاق میان آنها کم است معذالك این نیروها وجود دارد چنانچه درفشار های کم قابلیت تراکم گاز های حقیقی بیش از آنست

که از قانون ماریوت نتیجه میشود . بنابر این همانطور که متذکر شدیم باید تاثیر این نیرو ها نیز در محاسبه فشار مورد توجه قرار گیرد .

با در نظر گرفتن دوعامل مذکور یعنی ابعادمولکول وتاثیر نیروهای‌داخلی میتوان معادلاتی بدست آورد که با تقریب کافی مشخص حالات گـاز های حقیقی باشد .

۴۹ ـ معادله واندروالز . یکی از معادلات کنشتی معروف معادله واندر والز است میخواهیم با در نظر گرفتن نکات مذکور در جمله فوق این معادله را بدست آریم .

تاثیر ابعاد مولکول . در موقع محاسبه پویش آزاد برای محاسبه گنجی که کره محافظت می پیماید در واقع این کره را به یك صفحه باسطح $\pi 6^{۲}$ عمود بر امتداد Av حرکت تشبیه کردیم . بنابمحاسبه مذکور بر خورد موقعی روی میدهد که این‌صفحه بمرکز یك مولکول تلاقی کند درواقع برخورد دومولکول

شکل ۱۵

موقعی روی میدهد که کره بشعاع 6 بنقطه مانند B برسد از این رومسیر باندازه طول CB کوتاه میشود طول CB مین o و 6 و مقدار آن بستگی به مکان نقطه B نسبت بقطر Av کره داردمقدار متوسط BC مساوی $\frac{6}{۲}$ است بنابر این پویش آزاد بعوض مقدار I دارای مقداری‌مانند $I' = I - \frac{6}{۲}$ است بالنتیجه عده ضربه هادرهرثانیه بعوض اینکه مساوی $\frac{v}{l} = ۲$ باشد مساوی $\frac{v}{l'} = ۲'$ است

یعنی در خارج قسمت $\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{l'}{l} = \frac{1}{1-\sigma/2l}$

ضرب‌شده است بنابراین برای ملاحظه ابعاد مولکول باید عدد ضربه‌ها را در این خارج قسمت ضرب کرد. چنانچه بجای l و l' مقادیرشان را بگذاریم نتیجه میشود

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{1}{1-\frac{2}{3}\pi\sigma^3 n} \qquad (٦٢)$$

چنانچه فشار را بطریقی که در جمله ١٤ ذکر شده حساب کنیم تغییرات مقدار حرکت برای هر دسته از مولکولها یکی است ولی عده ضربه ها روی دیواره درنسبت $\frac{\gamma'}{\gamma}$ ضرب میشود . بنا براین رابطه‌ای را که برای فشار بدست آوردیم باید در این نسبت ضرب کنیم

$$P = \frac{nmC^2}{3} \times \frac{1}{1-\frac{2}{3}\pi\sigma^3 n} \qquad (٦٣)$$

چون بجای n مقدار $\frac{N}{v}$ و بجای $\frac{nmC^2}{3}$ مساویش RT را بگذاریم نتیجه میشود

$$p\,(v-b) = RT \qquad b = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N \qquad (٦٤)$$

b را هماگنج (Covolume) نام نهاده اند. چنانچه مولکولها بشکل کره های با قطر σ باشند مقدار b مساوی چهار برابر حجم واقعی این مولکولها است .

تاثیر نیروهای داخلی . هنگامیکه مولکولی در وسط گاز قرار دارد از طرف مولکولهای دیگر بر این مولکول نیروهائی وارد میشود این نیروها چه از لحاظ عظمت و چه از لحاظ امتداد دائم در تغییرند ولی چنانچه حد متوسط این نیرو ها را در مدت زمانی کافی حساب کنیم نظر بوجود تقارن میتوان جمع مقدار متوسط آنها را صفر دانست بنا بر این تاثیر نیروهای التصاق مولکولها نسبت به یکدیگر

در داخل گاز در میزان فشار تغییری نمیدهد ولی هنگامیکه مولکول در نزدیکی دیواره قرار گیرد تقارن مذکور وجود ندارد • چنانچه نیروئیکه از طرف هر یك از مولکولهای مجاور بر مولکول منظور وارد میشود به دو مؤلفه یکی عمود و دیگری موازی با دیواره تجزیه کنیم حد متوسط جمع تمام مؤلفههای موازی با سطح دیواره بدلیلی که برای نقطه داخلی گاز گفته شد صفر خواهد بود ولی مؤلفه عمود بر دیواره همواره بطرف داخل گاز متوجه است• اگر حد متوسط آنرا برای مدت معینی در نظر گیریم نیروئی خواهیم داشت که مولکول را بطرف داخل میکشد این نیروی f₁ به نیروی f — که از طرف دیواره روی مولکول برای راندن آن بطرف داخل اعمال میشود اضافه خواهد شد • بدیهی است که نیروی جاذبه f متناسب با دانسیته n مولکولهای جذب کننده است • پس تاثیریکه یك ضربه با سرعت مشخص نسبت به ایجاد نیروی فشار دارد باندازه مقداری متناسب با n کم میشود از طرف دیگر عده ضربه ها برای هر یك از مقادیر سرعت نیز متناسب با n است بنا بر این فشار روی دیواره برای یکنوع توزیع سرعت باندازه مقداری متناسب با n^2 کم میشود پس باید در رابطه ٦٣ جمله ای برای این منظور ملحوظ داریم

$$P = \frac{nmC^2}{3} \cdot \frac{1}{1 - 2/3 \cdot \pi n \sigma^3} - \alpha n^2 \qquad ٦٥$$

چون بجای n مقدارش $\frac{N}{v}$ را بگذاریم

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad ٦٦$$

نتیجه حاصل فوق العاده قابل توجه است زیرا با وجودیکه در استدلال فوق از بسیاری نکات از جمله قانون توزیع سرعتها و قانون پویشهای آزاد و مکانیسم

ضربه ها و قانون وچگونگی تاثیر نیروهای داخلی ... که باید ملحوظ گردد
صرف نظرشد معذالك یك معادله کنشتی بدست آمده است که بـا تقریب کافی
خصایص گازهای حقیقی را نشان میدهد

نتـایج قابل توجه حاصل از معادله واندروالزبسیاری از محققین را بر آن
داشت که بـا در نظر گرفتن نکات فوق الذکر تا آنجا که اشکالات ریاضی اجازه
میدهد معادلاتی کلی تر که بهتر بتوانند خصایص گاز ها را نشان دهند بدست آرند
در جمله های بعد چندنمونه از این معادلات ذکر خواهد شد.

با تجربه میتوان مقدار عددی b را حساب کرد(مطالعه‌همه‌ماآزمایشهای
آندروز صفحه ۵۰ کتاب گرما)

در فصل ششم طریقه محاسبه l را بوسیله ضریب اصطکاك داخلی دیدیم
با روابط

$$l = \frac{۳}{٤ \pi \sigma^{۲} N} \qquad b = ۲/۳ \pi \sigma^{۳} N$$

میتوان مقادیر N (عدد آووگادرو) و شعاع مولکولها را کـه مستقیما
نمیتوان سنجید حساب کرد

۳۰ـ معادله دیتریسی (Dieterici) درجمله پیش برای پیداکردن
فورمول واندروالز هنگام مطالعه تاثیر نیروهای داخلی نکته ذیل ملحوظ نگردید
یکعده مولکولها قبل‌ازاینکه‌بمرز برسند ممکن است در نتیجه وجود نیرو
های داخلی بطرف داخل گاز منحرف شده و هیچگاه بمرز نرسند در صورتیکه
اگر نیروهای داخلی وجود نمیداشت این مولکولها بمرز میرسیدند. این دسته
مولکولها در واقع هیچگونه‌فشاری روی جدار وارد نمیکنندولی‌در مطالعه‌فورمول

واندروالز برای این مولکولها هم تاثیری که معادل فشار منفی بر جدار است (نیروی f، متوجه بداخل گاز) قائل شدیم . بهمین دلیل است که معادله واندروالز مقادیر منفی نیز برای P بدست میدهد در صورتیکه مطالعه شرایط فیزیکی نشان میدهد که مقادیر حقیقی فشار لزوما باید مثبت باشد . البته تا آنجاکه معادله واندروالز معادله تقریبی فرض شود و بخواهیم در اولین تقریب انحراف از قانون بویل ماریوت را بدست آریم نقص مذکور زیاد موثر نیست ولی چنانچه بخواهیم فورمول را در مواردی بکار بریم که انحراف کوچک نباشد باید درمعادله اصلاحی بعمل آید .

دیبتر یسی معادله‌ای پیشنهاد میکند که نقص مزبور را جبران مینماید .
بطوریکه متذکر شدیم تاثیر مولکولهائیکه نزدیک بمرز گاز واقعند مانند آنست که بوسیله یک میدان نیروی دائمی بداخل گاز رانده میشوند . فرض کنیم X مقدار کاری باشد که لازم است انجام داد تا با وجود تاثیر نیروی مذکور یک مولکول را از داخل گاز به یک نقطه نزدیک مرز کشید دانسیته در این نقطه با توجه برابطه ۱۴ عبارتست از

$$\rho' = \rho e^{-2hX} \qquad (67)$$

که در آن ρ معرف دانسیته در داخل گاز است . فشار در این نقطه مجاور مرز عبارتست از

$$p = \rho' u^2 = \rho u^2 e^{-2hX} \qquad (68)$$

که در آن ρ و X معرف دانسیته و پتانسیل در مرز گاز میباشد
بطوریکه ملاحظه میشود میدان نیرو میزان فشار را به نسبت ضریب $e^{\frac{-X}{RT}}$ از فشاریکه بوسیله قانون بویل نتیجه میشود کم میکند .

چنانچه فرض کنیم هنگامیکه مولکولها دارای ابعاد محدودی هستند نیز

فشار بهمان نسبت تغییر میکند برای پیدا کردن فشار در مرز کافی است

فشار حاصل از رابطه $P(v-b)=NRT$ یا $P=\frac{NRT}{v-b}$ را در

$e^{-X/RT}$ ضرب کنیم نتیجه میشود

$$P=\frac{NRT}{v-b}\,e^{-X/RT} \qquad ٦٩$$

کار X در اولین تقریب متناسب با دانسیته ρ و مساوی با $\frac{a}{Nv}$ است

(a پا یای معادله وانداوالز) و فورمول بشکل ذیل نوشته میشود

$$P(v-b)=NRT\cdot e^{-\frac{a}{NRTV}} \qquad ٧٠$$

فرمول فوق بوسیله دیپتریسی در ۱۸۹۸ پیشنهاد شده است جین ـ Jeans بعدا اهمیت رابطه فوق را تشریح و نشان میدهد که معادله دیپتریسی در عین حال که پیچیده تراز معادله واندروالز نیست بهتر از معـادله مذکور بـا نتایج تجربی متوافق است .

در واقع معادله دیپتریسی نیز معادله کاملی نیست چه طریقه ای که برای محاسبه فشار در معادله دیپتریسی و یاواندروالز اتخـاذ شده هیچ کدام خالی از نقص نیست . دخالت دادن a در معادله برای ملاحظه تاثیر نیروهائی است که مولکولها هنگامیکه بیکدیگر نزدیکند (فاصله مراکز آنها کمی بیش از 6 است) اعمال میکنند . دخالت b برای ملاحظه نیروهائیست که مولکولها موقعیکه فاصله مراکز آنها درست مساوی 6 است بیکدیگر اعمال میکنند . بدیهی است نمیتوان نیروهائیرا که روی مولکولهای حقیقی وارد میشود بدین طریق بدودسته تقسیم نمود . نیروهای وارد بردو مولکول دائما با فاصله آنها از یکدیگر تغییر میکند بنا بر این a و b اجزای مختلفی از یك عامل عمومی و کلی کـه برای

اصلاح قانون گازهای کامل باید ملحوظ شود میباشد پس تاثیر هر د و باید اضافی باشد در صورتیکه در معادلات واندروالز و دیتریسی چنین نیست

کلوزیوس برای اولین دفعه (۱۸۷۰) روش محاسبه ای اختیار کرده که از انتقاد فوق در امان است. کلوزیوس حرکت مولکولهای گازرا تحت تاثیر نیروهای عمومی اعم از نیروهای التصاق - نیروهای حاصل در نتیجه ضربه مولکولها بیکدیگر و یا بر خورد بدیواره ... مورد مطالعه قرار میدهد و بدین طریق رابط میان فشار و نیروهای موجود میان مولکولها را بدست میآورد در جمله بعد روش مذکور بطور خلاصه ذکر میشود

معادله ناشی حاصل از قضیه کلوزیوس معروف به ویریل (Viriel)

۳۱ فرض میکنیم حرکت هر مولکول در گاز تابع قانون عمومی مکانیک است

$$X = m\frac{d^2x}{dt^2} \qquad Y = m\frac{d^2y}{dt^2} \qquad Z = m\frac{d^2z}{dt^2} \qquad ۷۱$$

که در آن X و Y و Z معرف همنه های برآیند کلیه نیروهای وارد بر مولکول است

روابطه فوق را به ترتیب در x,y,z ضرب کرده و جمع میکنیم

$$(xX+yY+zZ)=m\left(x\frac{d^2x}{dt^2}+y\frac{d^2y}{dt^2}+z\frac{d^2z}{dt^2}\right) \qquad ۷۲$$

میتوان جمله دوم را بشکل ذیل نوشت

$$m\frac{d}{dt}\left(x\frac{dx}{dt}+y\frac{dy}{dt}+z\frac{dz}{dt}\right)-m\left\{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy}{dt}\right)^2+\left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right\}=$$

$$\frac{1}{2}m\frac{d}{dt}\left\{\frac{d}{dt}(x^2+y^2+z^2)\right\}-mC^2$$

که در آن C معرف سرعت مولکول است و رابطه ۷۲ بشکل ذیل نوشته میشود

$$۷۳ \quad (xX+yY+zZ) = \frac{1}{۲} m \frac{d}{dt}\left\{\frac{d}{dt}(x^2+y^2+z^2)\right\} - mC^2$$

چون حرکت گاز ادامه یابد مقدار جمله $\frac{d}{dt}(x^2+y^2+z^2)$ دائما تغییر میکند و این تغیرات نه منجر به افزایش یکنواخت میگردد و نه بطور یکنواخت رو به نقصان میرود بنا بر این اگر نسبت بتمام مولکولها جمع کنیم با توجه باینکه مختصات x, y, z وسرعت های مولکولها همواره محدودند آشکار است که من حیث المجموع جمله $\frac{d}{dt}(x^2+y^2+z^2)$ صفر خواهد شد و رابطه ۷۳ را چون برای تمام مولکولها جمع کنیم بشکل ۷٤ نوشته میشود .

$$۷٤ \qquad ۱/۲ \; \Sigma \, mC^2 = - \; ۱/۲ \; \Sigma \, (xX+yY+zZ)$$

جمله داخل پرانتز را کلوزیوس ویریل Viriel نیروهای موثر نام نهاده و معمولا جمله مذکور را ویریل کلوزیوس نامند

رابطه ۷٤ نشان میدهد که انرژی سینتیك انتقالی مولکولها مساوی و با علامت مخالف ویریل کلوزیوس است .

در ویریل تمام نیروهائی که روی مولکولها تاثیر دارند منظور شده است این نیروها را میتوان به سه دسته ذیل تقسیم نمود .

۱ — نیروهائی که در موقع برخورد مولکولها بیکدیگر ظاهر میشود

۲ — نیروهای التصاق میان مولکولها که آنرا نیروهای داخلی نیز نام برده ایم

۳ — نیروهائی که درموقع برخورد مولکولها بدیواره ظرف ظاهر میشود

الف - در محاسبه فشار نیروهائی را که در موقع برخورد مولکولها بدیواره

ظرف موثر ند مطالعه کردیم فرض کنیم dS یك سطح کوچك از دیواره ظرف باشد مختصات مرکز dS را با z,y,x ومختصات جیب تمام هادی مربوط بنورمال داخلی آنرا n, m, l نامیم چنانچه p فشار گاز روی این سطح باشد همه هـای منتجه تمام نیروهائی که قطعه سطح dS بر تمام مولکولهای گاز وارد میکند عبارتند از

$$l.p.dS \quad m.p.dS \quad n.p.dS$$

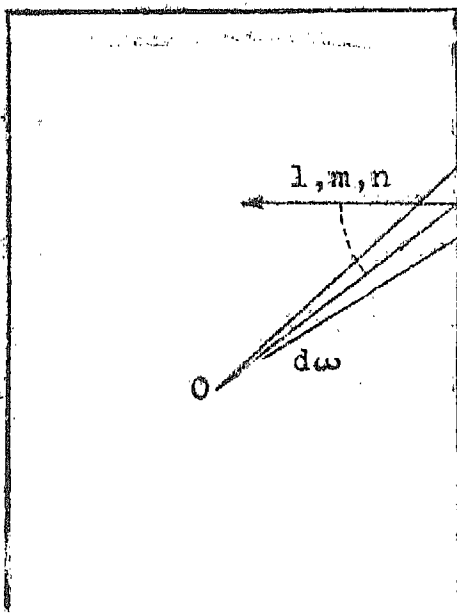
بنا راین و یریل مربوط به این نیروها عبارت است از

$$-1/2\ (lx + my + nz)\ p.dS$$

اگر r فاصله dS تا مرکز O و θ زاویه میان خطی که مرکز O را به dS وصل میکند با نورمال بر dS باشد خواهیم داشت

$$lx + my + nz = -r.Cos.\theta$$

$$-1/2.(lx+my+nz)p.dS = 1/2.r.Cos.\theta.p.dS = 1/2.r^3 p.d\omega$$

شکل ١٦

($d\omega$ معرف زاویه جسمی است به راس O که بوسیله سطح dS جدا شود)

اگر مقدار p در تمام نقاط سطح یکسان فرض شود آن قسمت از ویریل که نیروهای مذکور مربوط بتمام قسمت هـای سطح تشکیل میدهند بوسیله انتگرال

$$\frac{1}{2}\ p \iint r^3 d\omega$$

که در آن انتگرال نسبت بتمام سطح گرفته میشود بدست میآید .

چنانچه v حجم تمام ظرف باشد نتیجه انتگرال فوق عبارت است از $\frac{3}{2}pv$ و رابطه ۷٤ بشکل ۷٥ نوشته میشود

$$\Sigma \frac{1}{2} mC^2 = \frac{3}{2} pv - \frac{1}{2} \Sigma (xX + yY + zZ) \qquad ۷٥$$

جمله دوم از طرف دوم رابطه ۷٥ معرف و یریل مربوط به نیروهای داخلی مولکولهاست و برای محاسبه آنست تنها این نیروها باید ملحوظ گردد

فرض کنیم ابعاد مولکولها بینهایت کوچك است (شکل آنها غیر مشخص اعم از اینکه کروی باشد یا نباشد) و جز در موقع بر خورد نیروئی بر یکدیگر وارد نمیکنند وقتیکه بر خورد روی میدهد کنش و واکنش مساوی و با سوی مخالف است در نتیجه X و Y و Z برای دو مولکول دارای مقادیر مساوی و با علامت مخالف است . چون فرض کردیم ابعاد مولکولها هم بینهایت کوچك است پس مقادیر x و y و z هم برای دو مولکول یکسان است . بنا بر این ویریل مربوط بتمام نیر و های داخلی مولکولها به انضمام نیروی حادث در موقع بر خورد صفر است بالنتیجه معادله ۷٥ بشکل

$$pv = \frac{1}{3} mC^2$$

در میاید و این همان رابطه ای است کـه بـرای فشار در گ از های کامل بدست آوردیم .

مثال فوق الذکر میرساند که رابطه ۷٥ که میتوان آنرا بشکل ذیل نوشت

$$pv = \Sigma \frac{1}{3} mC^2 + \frac{1}{3} \Sigma (xX + yY + zZ) \qquad ۷٦$$

رابطه‌ای است کلی که در تمام مواقع هر چه باشد نیروهای وارد و هر چه باشد

شکل مولکولها ممکن است بکار رود

رابط ۷۶ نشان میدهد که وجود فشار را ممکن است در نتیجه دو عامل دانست یکی در نتیجه انرژی جنبش مولکولی و دیگری در نتیجه انرژی پتانسییل مربوط به نیروهای داخلی مولکولها و نیروهائی که در نتیجه برخورد مولکولها بیکدیگر ظاهر میشوند . بنا به تئوری سینتیك وجود فشار اصولا مربوط به انرژی سینتیك جنبش ملکولی است وجمله دوم نسبت به جمله اول خیلی کوچك است

ب ـ اینك میخواهیم تاثیر نیرو های داخلی مولکولها را در تشکیل ویریل بدست آریم

فرض کنیم نیروی موثر میان دومولکول یك نیروی دافعه بشکل $\Phi(r)$ است که فقط بستگی به فاصله r دو مولکول دارد اگر مشخصات مراکز دو مولکول x و y و z و x', y', z' باشد ومعنه های نیرو های وارد بر این مولکولها را X, Y, Z و X', Y', Z' نامیم داریم

$$X = \Phi(r)\frac{x - x'}{r} \qquad X' = \Phi(r)\frac{x' - x}{r}$$

بنا بر این جمله ΣxX مربوط به نیروی موجود میان دو مولکول عبارت است از

$$xX + x'X' = \Phi(r)\frac{(x' - x)^2}{r}$$

ـ ویریل $\Sigma\,(xX + yY + zZ)$ برابر خواهد بود با

$$\frac{\Phi(r)}{r}\left\{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2\right\} = r\Phi(r)$$

رابطه ۷۶ بشکل ذیل در میاید

$$pv = \frac{1}{3} \Sigma mC^2 + \frac{1}{3} \Sigma\Sigma r\Phi(r)$$ ۷۶ ب

که در آن جمع باید نسبت بتمام جفت های مولکول صورت گیرد . نظر باینکه گاز دارای N مولکول است پس این جمع نسبت به $\frac{1}{2}N(N-1)$ جفت مولکول انجام میگیرد .

فرض کنیم A و B دو مولکول یکی از این جفتها باشد چنانچه A و B دو نقطهای باشند که هیچ نیروئی نسبت بیکدیگر ابراز نکنند احتمال اینکه A و B در فاصله میان r و $r + dr$ از یکدیگر قرار گیرند $\frac{4\pi r^2 dr}{v}$ است که در آن $4\pi r^2 dr$ معرف حجم لایه به ضخامت dr است که محیط بر مولکول A است و v معرف حجم کلی است که مرکز B میتواند در آن واقع باشد . بنا بر این عده جفت مولکولها که فواصل مراکز شان باندازه r از یکدیگر باشد معادل است با

$$\frac{1}{2} N(N-1)\frac{4\pi r^2 dr}{v}$$

نظر به بزرگی N میتوان یك را در مقابل N صرفنظر کرد و نوشت

$$\frac{2\pi N^2 r^2 dr}{v} \qquad ۷۷$$

چنانچه فرض کنیم مولکولهائی که در فاصله r هستند یکدیگر را بانیروی $\Phi(r)$ دفع میکنند میتوان ثابت کرد که دراین حالت باید عبارت ۷۷ رادرضریب e^{-2hX} ضرب کرد، که در آن $X = \int_r^\infty \Phi(r)\, dr$ معرف مقدار کاری است

که باید صرف کرد تا دو مولکول که در فاصله بینهایت از یکدیگر قرار دارند به فاصله r برسد) بینهایت در اینجا معرف فاصله ای است که بقدر کافی زیاد باشد که دو مولکول روی یکدیگر تاثیری نداشته باشند)

بنا بر این در ایـن حالت عده جفت مولکولهائیکه در یك فاصله r از یکدیگر قرار دارند

$$\frac{2\pi N^2}{v} r^2 e^{-2hX} dr \qquad ۷۸$$

خواهد بود . پس باید این عدد را در $\frac{1}{3}\Phi(r)$ ضرب کرده و نسبت بـه تمام مقادیر r جمع کرد .

$$1/3\ \Sigma\Sigma\ r\Phi(r) = \frac{2\pi N^2}{3v}\int_0^\infty r^3\Phi(r)\ e^{-2hX}.dr \qquad ۷۹$$

چنانچه بجای $\Phi(r)$ مقدارش $-\frac{dX}{dr}$ را بگذاریم داریم

$$1/3\ \Sigma\Sigma\ r\Phi(r) = \frac{2\pi N^2}{3v}\int_0^\infty r^3\frac{dX}{dr}\ e^{-2hX}\ dr \qquad ۸۰$$

چنانچه دررابطه ۷۶ ب بجای $1/3\Sigma mC^2$ مساویش NRT را بگذاریم داریم

$$pv = NRT + \frac{2\pi N^2}{3v}\int_0^\infty r^3\frac{dX}{dr}\ e^{-2hX}.dr \qquad ۸۱$$

$$pv = NRT\left(1+\frac{B}{v}\right) \qquad ۸۲$$

$$B = \frac{2\pi N}{3RT}\int_0^\infty r^3\frac{dX}{dr}\ e^{-2hX}\ dr \qquad ۸۳$$

چنانچه بجای $\frac{1}{RT}$ مساویش 2h را قرار دهیم و جزءبجزء(par parti) انتگرال بگیریم ممکن است B بشکل ذیل نوشته شود

$$B = 2\pi N \int_0^\infty r^2 (1 - e^{-2hX}) dr \qquad (84)$$

چنانچه مولکولها مانند کره های سخت کاملا الاستیك فرض شود نیروی میان دو مولکول موقعی موثر واقع میشود که r نزدیك به 6 شود • برای سایر مقادیر r داریم

$\frac{dX}{dr} = o$ در اینحالت میتوان دررابطه ۸۱ بجای r^3 نوشت 6^3

$$B = \frac{2\pi N 6^3}{3RT} \int_0^\infty e^{-2hX} \frac{dX}{dr} dr = \frac{\pi N 6^3}{3hRT} = \frac{2}{3}\pi N 6^3 = b \qquad (85)$$

که در آن b همان b معادله واندروالز است ورابطه $pv = NRT(1+\frac{b}{v})$

که با معادله واندروالز (رابطه ٦٤) مطابقت دارد بدست میآید زیرا رابطه $p(v-b) = NRT$ یا $pv(1-\frac{b}{v}) = NRT$ را میتوان بشکل

$pv = \frac{NRT}{1-b/v}$ نوشت چون ازقوای $\frac{b}{v}$ صرف نظر کنیم رابطه اخیر بشکل

$pv = NRT(1+\frac{b}{v})$ در میآید بدین طریق ملاحظه میشود که رابطه

$pv = NRT(1+\frac{B}{v})$ تعمیم معادله واندروالز است که در آن بجای b تابع

B بکار رفته است • B را معمولا ضریب دوم ویریل کلوزیوس نامند•

چنانچه نیروهای التصاق نیز وجود داشته باشند باید تاثیر آنرا در ویریل منظور داشت •

در اولین تقریب میتوان در محاسبه $\Sigma\Sigma r\Phi(r)$ از تاثیر نیروهای التصاق در

توزیع دانسیته صرف نظر کرد بنا بر این مقدار $\Sigma\Sigma r\Phi(r)$ برای واحد کنج گاز با $p^{۲}$ متناسب است و معادله ۸۲ بشکل ذیل در میآید که در آن $\propto$ ضریب ثـابتی است که از دما مستقل است و بطبیعت گـاز بستگی دارد ۰

$$pv = NRT\left(۱ + \frac{B}{V}\right) - \propto p^{۲}v$$

رابطه اخیر را میتوان بشکل ذیل نوشت

$$\left(p + \frac{a}{v^{۲}}\right)v = NRT\left(۱ + \frac{B}{v}\right)$$

که معادل رابطه وان در والز است (فرمول ٦٦)

در موقعیکه نیروی دافعه بشکل $\Phi(r) = \Upsilon r^{-s}$ یعنی متناسب با عکس یکی از قوای فاصله است میتوان B را بسهولت حساب کرد در این حالت داریم

$$X = \int_{r}^{\infty} \Phi(r)dr = \frac{۱}{s-۱}\,\frac{\Upsilon}{r^{s-۱}}$$

$$\Sigma\Sigma r\Phi_r = \frac{۲\pi N^{۲}}{v}\int_{0}^{\infty}\frac{\Upsilon}{r^{s-۳}}\,e^{-\left\{\frac{۲h}{s-۱}\times\frac{\Upsilon}{r^{s-۱}}\right\}}dr =$$

$$\frac{\pi N^{۲}}{۲hv}\left\{\frac{۲h\Upsilon}{s-۱}\right\}^{\frac{۳}{s-۱}}\Gamma\left(۱ - \frac{۳}{s-۱}\right)$$

چنانچه بگذاریم

$$6^{۳} = \left(\frac{۲h\Upsilon}{s-۱}\right)^{\frac{۳}{s-۱}}\Gamma\left(۱ - \frac{۳}{s-۱}\right)$$

نتیجه میشود

$$B = \frac{۲}{۳}\pi N 6^{۳}$$

میتوان وضع عمل مولکولهارا مانند عمل کره الاستیك دانست با این فرض که قطر 6 ثابت نبوده و تابعی است از h و با نتیجه تابعی است از دما و با تغییر دما تغییر میکند . این فرض در واقع مبین این کیفیت است که در دما های زیاد ضربه ها خیلی شدید است بطوریکه مولکولها پیش از آنکه برخورد کنند تا مقداری درمیدان نیروی یکدیگر داخل میشوند اگر B_o و 6_o مقادیر B و 6 در صفردرجه سانتیگراد باشد مقادیر کلی آنها در T درجه بوسیله روابط ذیل مشخص میشود .

$$B = B_o \left(\frac{T}{۲۷۳٫۱}\right)^{\frac{-۳}{s-۱}}$$

$$6 = 6_o \left(\frac{T}{۲۷۳٫۱}\right)^{\frac{-۱}{s-۱}}$$

چنانچه قانون نیرو بشکل ساده فوق الذکر نباشد محاسبه B بسیار مفصل ومشکل است کیسم Keesom با فرض اینکه مولکولها کره های صلبی هستند بقطر 6 و اطراف آنهارا نیروی جاذبه متناسب با γr^{-s} احاطه کرده است محاسبه B را انجام داده نتیجه بشکل یك سری بدست آورده است

$$B = \frac{۲}{۳} \pi N 6^۳ \left\{ ۱ - ۳ \sum_{n=۱}^{n=\infty} \frac{(۲hu)^n}{n!\{(s-۱)n-۳\}} \right\} \qquad ۸۸$$

که در آن u معرف کاری است که برای جدا کردن دو مولکول که در حال تماسند مصرف میشود .

معادلات کنشتی متعددی که بر اساس نظریات مشابه بمطالب فوق الذکر بدست آمده در دست است طالبین را بمطالعه مقالات و کتب اختصاصی مراجعه میدهیم

۳۳ـ فورمولهای آمپیریك نتایج مهمی که از معادله واندروالز بدست آمده و تطبیق آن با نتایج تجربی در فشار های متوسط محققین را بر آن داشته که با استفاده از نتایج تجربی ضرایب و یا مقادیر ثابتی بمعادله واندروالز یا معادلات مشابه آن اضافه کنند و معادلات کنشتی تنظیم نمایند که خصایص گاز های حقیقی را بهتر نشان دهد مقادیر عددی این پایاها راطوری تعئین میکنند که بانتایج تجربی وفق دهد این قبیل فورمولهارا فورمولهای آمپیریك نامند ، بدون اینکه بطور تفصیل بذکر این قبیل معادلات پردازیم فقط یکی دو معادله معروف را برای نمونه یادآور میشویم

۳۴ ـ معادله کلوزیوس. کلوزیوس در معادله واندروالز بجای a مقدار $\frac{a'}{T}$ را گذارده یعنی a تابعی از T فرض شده و یك پایای c نیز اضافه کرده و رابطه ذیل را پیشنهاد نموده است

$$\left(p + \frac{a'}{T(v+c)^{۲}} \right) (v - b) = NRT \qquad ۸۹$$

در جدول ۷ مقادیر کنستانتهای رابطه کلوزیوس برای چند گاز که بوسیله سارو Sarrau (۴۲ م) تعئین شده درج شده است

کلوزیوس معادله عمومی تر دیگری نیز پیشنهاد کرده که دارای پنج پایا است

$$\left\{ p + \left(\frac{a''}{T^{n-۱}} - a''' T \right) \frac{۱}{(v+c)^{۲}} \right\} (v - b) = NRT \qquad ۹۰$$

برای گاز کاربونیک $n = 2$ و $a''' = 0$ و رابطه اخیر برابطه ۸۹ منجر میشود

برای بخار آب $n = ۱ر۲٤$ برای الکل n تابع دما است و مقدار آن از ۱ر۰۷۸۱ در صفر درجه تا ۰ر۱۸٤ در ۲٤۰ درجه تغییر میکند

۴۴ــ معادله بریجمنــ بریجمن Bridgeman نیز رابطه با پنج پایای ذیل را پیشنهاد کرده

$$(p + \frac{A}{v^2}(1 - \frac{a}{v}))v = NRT(1 - \frac{c}{vT^3})(1 + \frac{B}{V} - \frac{bB}{V^2}) \quad ۹۱$$

تجربه نشان میدهد که با تعیین مقادیر عددی متناسبی برای پایا ها میتوان با تقریب در حدود نیم در صد معادله فوق را برای چهارده گاز از گازهای متداولی بکار برد

جدول ۷ ـ مقادیر عددی پایا های معادله کلوزیوس

گاز	c/b	c	b	a'
ازت	۰ر۱۹	۰ر۰۰۰۲٦۳	۰ر۰۰۱۳۵۹	۰ر٤٤٦٤
اکسیژن	۰ر۱۵	۰ر۰۰۰٦۸٦	۰ر۰۰۰۸۹۰	۰ر۵٤۷۵
اتیلن	۱ر۹۸	۰ر۰۰۱۹۱۹	۰ر۰۰۰۹٦۷	۲ر٦۸۸
انیدرید کربنیك	۱ر۱۰	۰ر۰۰۰۹٤۹	۰ر۰۰۰۸٦٦	۲ر۰۹۲

بدیهی است میتوان عده زیادی فورمولهای آمپیریك پیشنهاد کرد ولی این فورمولها را فقط در مناطق و حدودی میتوان بکار برد که آزمایشهای مربوط بتعیین پایاهـا بعمل آمده است ونمیتوان آنهارا مانند فورمولهای تئوری که در دامنه وسیعی قابل استفاده است تلقی نمود

فصل هشتم

تئوری سینتیک و اصول ترمودینامیک

۳۵ ـــ اصل اول ترمودینامیک . قبلا متذکر شدیم که در تئوری سینتیک گرما بمنزله یک نوع انرژی متمایز ملحوظ نمیشود افزایش دمای گازی عبارت است از افزایش انرژی سینتیک مولکولهای گاز و پائین آوردن دمای گازی مترادف دریافت مقداری انرژی سینتیک از گاز مذکور میباشد ۰ چون دو گاز را در مجاورت یکدیگر گذاریم مولکولهای گاز گرمتر که دارای انرژی بیشتر است در موقع برخورد به مولکولهای گاز سردتر که دارای انرژی کمتر است مقداری از انرژی خود را به مولکولهای سرد میدهد دریافت این انرژی باعث افزایش انرژی مولکولهای سرد و بالنتیجه بالا رفتن دمای آنها میشود ۰ از نظر استاتیستیک تعادل هنگامی برقرار میشود که مولکولهای دو گاز انرژی سینتیک متوسط مساوی داشته باشند یعنی افزایش انرژی متوسط مجموع مولکولهای گاز سرد باندازه نقصان انرژی متوسط مجموع مولکولهای گرم شود بنا براین با قبول اینکه گرما

یك نوع انرژی سینتیك است

اصل اول ($\mathcal{T}=JQ$) بقضیه معروف مکانیك کلاسیك یعنی قضیه فرس ویو منجر میشود ·

بعبارت دیگر رابطه $JdQ=dU+p.dv$ که بیان جبری اصل اول ترمودینامیك است میرساند کلیه انرژی مکانیك کـه برای تغییر حالت گاز بکار رفته بدو منظور مصرف شده

۱ ـ برای افزایش انرژی مولکولی بشکل سینتیك یا پتانسیل

۲ ـ برای از بین بردن کار مقاومت های خارجی که روی سطح موثرند

از مثالهای ذیل میتوان نحوه تبدیل کارمکانیك بگرما را از لحاظ نظریه مولکولی دریافت

چنانچه گازیرا در استوانه‌ای متراکم کنیم برای حرکت دادن سنبه مقداری کار مصرف میشود در نتیجه حرکت سنبه بمولکولهای گاز که بسنبه برمیخورند مقداری انرژی سینتیك داده‌میشود این انرژی در نتیجه برخوردمولکولها بیکدیگر بتمام گاز منتقل و بالنتیجه انرژی سینتیك مجموع مولکولهای گاز زیاد میشود ضمنا ملاحظه میکنیم که دمای گاز بالا میرود یعنی کار مصرف شده بگرما تبدیل شده است

موقعیکه دو جسم را بیکدیگر اصطکاك دهیم مولکولهای مجاور دوسطح اصطکاك کننده بحرکت در میآید این حرکت و بالنتیجه انرژی سینتیك بتدریج بتمام نقاط جسم منتقل میشود ضمنا درجه حرارت جسم بالا میرود یعنی کاریکه

برای مالیدن دو جسم بیکدیگر مصرف شده بگرما بدل شده است بعبارت دیگر انرژی سینتیك محسوس به انرژی سینتیك گرمائی مبدل شده است

موقعیکه مایعی را در ظرفی میریزیم نیروی جاذبه بقسمتهای مختلف مایع حرکت محسوس و بالنتیجه انرژی سینتیك قابل توجهی میدهد بتدریج حرکت ها کوچك و بی ترتیب میشود درنتیجه ضربه های مولکولی انرژی سینتیك موجود میان تمام مولکولها توزیع میشود بدین طریق کارنیروی جاذبه زمین بگرما تبدیل شده است .

البته نباید ازنظر دور داشت که انرژی گرمائی با انرژی سینتیك مکانیك معمولی از این لحاظ متمایزند که انرژی مکانیك معمولی واجد نظم و ترتیب است در حالیکه انرژی گرمائی انرژی سینتیکی است که از حرکت های بی نظم و ترتیب مولکولها که دارای سرعت های متفاوت و امتداد ها ی مختلف میباشد حاصل شده‌است

تبدیل کار میکانیك بگرما در واقع عبارت از آنست که بمولکولها حرکتی داده واین حرکت که ابتدا درامتداد معینی است بالمثال به جنبش غیرمنظم مولکولی تبدیل گردد . این عمل کاملا آسانست کافیست که مثلا بوسیله سنبه ای مولکولهارادر امتدادمعینی حرکت دهیم سپس گازرا بحالخود گذاریم ضربه های مولکولی بخودی خود بقیه کار را انجام میدهد . آنچه مشکل است عمل عکس یعنی مرتب کردن حرکت‌مولکولهاست که بنابه اصل کارنو ممکن نیست با بهره واحد صورت گیرد .

۳۶ - تئوری سینتیك و پدیده ها ی غیر واگشتنی . در تئوری سینتیك

حرکتهای مولکولها را تابع قوانین مکانیک کلاسیک که منجر به پدیده های کاملا واگشتنی است دانسته و نتایج صحیح که تجربه موید آنست بدست آورده‌ایم از طرف دیگر بنا به اصل دوم ترمودینامیک تنها پدیده هائیکه حقیقتا ممکن است بروز کنند پدیده های غیر واگشتنی میباشند و باید دید آیا تناقضی در میان است یا نه و چگونه میتوان پدیده های حقیقی و نا واگشتنی را با توجه به اصول تئوری سینتیک توضیح داد ؟

مثال — بنا بقوانین مکانیک هیچ مانعی ندارد که تصور کنیم در یک لحظه معینی جهت سرعتهای تمام مولکولها تغییر کند در چنین حالتی گاز از تمام حالتهای قبلی عبور خواهد کرد فرضا اگر گاز شامل دو گاز باشد که در نتیجه پراش مخلوط شده‌اند اینک که سوی سرعتها تغییر کرده ممکن است از یکدیگر جدا شوند ولی تجربه و همچنین اصل کارنو امکان چنین عملی را یکباره و بدون واسطه رد میکنند .

برای مزید توضیح در مثال فوق آزمایش ژول را در نظر گیریم تمام گازیکه اینک در دو محفظه A و B موجود است در ابتدای آزمایش (لحظه t_0) در محفظه A بوده است بعد از زمان t گاز در دو محفظه تقسیم شده مولکولها هر کدام دارای مکان وسرعتهائی هستند. فرض کنیم در لحظه t_1 مولکولها در همان مکان و دارای سرعتهائی با امتداد مخالف سرعتهای لحظه t باشند . احتمال وجود چنین حالتی که در لحظه t_1 حاصل شده بعین مانند احتمال وجود حالتی است که در لحظه t روی داده بنا براین از این به بعد عمل عکس آنچه از لحظه t_0 تا لحظه t روی داده ادامه خواهد یافت و در لحظه

$t+t'$ تمام مولکولها بظرف A بر گشته و در ظرف B مولکولی وجود ندارد بطوریکه ملاحظه میشود نحوه استدلال منجر به نتیجه‌ای معارض با آزمایش و اصل دوم ترمودینامیك میشود .

نحوه استدلال دیگری که از لحاظ اصول مکانیك بدون مانع و منجر به نتیجه معارض با اصل دوم است استدلال[B] بوسیله دیوماکسوئل است (Demon de Maxwell) فرض کنیم دو محفظه A و B' بوسیله دریچه کوچکی که ابعاد آن در حدود ابعاد مولکولی است بیکدیگر مربوط شده‌اند . موجود فوق العاده کوچك و زرنگی تصور کنیم که چشمهای تیز بینش بتواند مولکولهارا از یکدیگر تمیز دهد و دست فوق العاده ماهرش بتواند هنگام نزدیك شدن مولکولی دریچه را بگشاید و به مولکول اجازه عبور دهد و یا دریچه را به بندد و مانع از عبور آن شود . چنین موجودی که به دیوماکسوئل معروف شده میتواند بـاراده خود یك دسته ازمولکولها را عبور دهد و مانع از عبور دسته دیگر از مولکولها شود بدین طریق مثلا اگر گاز مخلوطی از دو گاز باشد میتواند مولکولهای یك نوع را بتدریج در ظرف A و نوع دیگر را در ظرف B جای دهدویا اینکه مولکولهائی را که دارای سرعت بیشتری از حد متوسط هستند در A و آنان را که سرعتشان کمتر از حدمتوسط است درB جای دهد و بالنتیجه گاز را بدو قسمت یکی گرم‌تر و دیگری سردتر تجزیه کند . میدانیم عملا چون دو گاز در مجاورت یکدیگر قرار گیرند تعادل حرارتی حاصل میشود و بنا باصل دوم ترمودینامیك عمل عکس غیر ممکن است بنا براین دیو ماکسوئل تابع اصل دوم نیست .

ازلحاظ اصول سینتیك میتوان گفت اعمال مکانیکی که تحت عنوان کارهای دیو ماکسوئل انجام آن میسر فرض شد ممکن است نیز در نتیجه حوادث مساعد وبرخورد ها ی مولکولی مناسب روی دهد . مثلا دریك بازی بریج معمولا پس از توزیع کارتها در هر دستی عموما از خالهای مختلف موجود است واین توزیع کاملا غیر مشخص و بانواع و اقسام مختلف امکان پذیر است و خیلی کم اتفاق میافتد که هر سیزده ورق از یك خال باشد معذالك محال نیست بنا به شانس و پیش آمد های مناسب هر سیزده ورق از خالی در یکدست جمع شود . این مثالرا کمی توسعه داده و هر نوع مولکولی را بیکی از انواع خالها تشبیه میکنیم معمولا چون گازها مخلوط شوند در هر دو ظرف از انواع گاز توزیع میشود همانطور که معمولا در هر دستی از انواع خالها کم و بیش موجود است معذالك همانطور که نمیتوان جمع شدن تمام کارتهای یك خالرا در دستی محال دانست امکان جمع شدن تمام مولکولهای از نوعی در یك ظرف و مولکولهای نوع دیگر در ظرف دیگر نیز ممکن است تصور شود .

حرکت براونی که وجود آن بتجربه ثابت شده است (فصل دهم) و یك نوع حرکت دائمی از نوع دوم را تشکیل میدهد دلیل دیگر برای تائید فرضهای سینتیك است .

بدین طریق ظاهرا تناقضی میان اصول مسلم ترمودینامیك و اصول مسلم تئوری سینتیك بنظر میرسد ولی نباید فراموش کرد که اصول ترمودینامیك در نتیجه مشاهده و تحقیق در خصائص پدیده های واقعی که شامل اجسام با ابعاد محسوس

که دارای عده بینهایت زیادی مولکول هستند بیان شده است . مثلا عواملی که در ترمودینامیک موثرند از قبیل دما و فشار در گاز ها معرف یك حالت متوسط تمام مولکولهای گاز محتوی در حجم معینی هستند و بعبارت دیگر این اصول نسبت به پدیده های ماکروسکپیك Macroscopique مسلم و صادق است و واضعین این اصول که همواره ناظر به پدیده های حقیقی و محسوس بوده اند بشمول اصول مذکور در باره پدیده های میکروسکپیك Microscopique یعنی پدیده هائیکه در اشل مولکولی صورت میگیرد توجهی نداشته اند .

مثالهای فوق الذکر نشان میدهد که اصول ترمودینامیك پدیده های میکروسکپیك را شامل نیستند بنا براین میتوان گفت چون پدیده ها را در اشل مولکولی مطالعه کنیم اصل دوم ترمودینامیك برای چنین پدیده هائی معتبر نیست و بعبارت دیگر اصل دوم ترمودینامیك را میتوان نسبت به پدیده های ماکروسکپیك بکار برد نه میکروسکپیك. از لحاظ عملی تحدید فوق بهیچ وجه از اهمیت اصل دوم نمیکاهد چه که اصل دوم کلیه پدیده هائیرا که ما عملا میتوانیم بظهور رسانیم و یا محسوسا بشناسیم شامل است تنها نکته ای که دانستن آن لازم است اینست که بدانیم چگونه است که اصل دوم ترمودینامیك را که نمیتوان هنگام مطالعه یك یا عده کمی مولکول بکار برد میتوان هنگام مطالعه پدیده هائیکه شامل عده زیادی مولکول است بکار برد .

درجمله های بعد توضیحی را که بولتزمن دراین باب داده مطالعه خواهیم کرد

۴۷ـ تعادل استاتیستیك . برای اینکه از لحاظ تئوری سینتیك بطور کامل حالت گازیرا مشخص کنیم باید مکان وسرعت هر مولکولرا داشته باشیم .

حالت هر مولکول بوسیله مقادیر z y x w v u

از پارا متر هائیکه مشخص مکان و سرعت مولکول هستند مشخص میشود .

بنا به فرض اصلی تئوری سینتیك برای هر مولکول از گاز کاملی پارامترهای مذکور ممکن است دارای مقادیر غیر مشخص و کاملا مستقل از پارامترهای مربوط بمولکولهای دیگر باشند و تمام مقادیر متساوی الاحتمال میباشند (منظور از متساوی الاحتمال اصطلاح egalement probable است برای تعریف ومزید توضیح در باره این اصطلاح واصطلاحات مشابه بکتب حساب احتمالات رجوع شود)

فرض کنیم درظرفی دو مولکول گرم(۲N مولکول)ازگازی محتوی است برای سهولت بیان بهریك ازمولکولها یك شماره میدهیم یعنی یك مولکولرا باشماره یك دیگری را باشماره دو ..... دیگریرا باشماره n مینامیم پس ظرف محتوی مولکولهای شماره ۱ تا ۲N خواهد بود با تصور ظرف را بدو قسمت متساوی A و B تقسیم میکنیم . در لحظه t مولکول شماره یك ممکن است در قسمت A یا در قسمت B باشد بنا براین یك شانس روی دو موجود است برای اینکه مولکول شماره یك در قسمت A باشد و یا بعبارت دیگر احتمال اینکه مولکول شماره یك در A باشد $\frac{1}{2}$ است . بهمین طریق یك شانس روی دو موجود است که مولکول شماره دو در قسمت A باشد و یك شانس روی چهار موجود است که مولکول ۱ و ۲ هر دو در A باشد $\frac{1}{2^2} = \frac{1}{4}$ چون استدلال فوق را نسبت بکلیه مولکولها بکار بریم خواهیم دید که یك شانس روی 2^{2N} موجود است که در لحظه t تمام مولکولها در قسمت A باشد. بزرگی عدد N و بالنتیجه کوچکی احتمال $1/2^{2N}$ کافی است که نشان دهد حالت مذکور که از لحاظ تئوری ممکن است بظهور

برسد عملا بظهور نخواهد رسید .

اینك به بنیم چند شانس موجود است که n مولکول در قسمت A باشد ممکن است مولکولهای شماره ۱ تا n در A و بقیه در B باشد بطوریکه قبلا استدلال کردیم میتوان ثابت کرد که یك شانس روی $۲^{۲N}$ برای حدوث چنین حالتی موجوداست . ولی ممکن است n مولکول که در A موجوداست ازمولکولهائی که دارای شماره دیگر هستند مثلا مولکولهای شماره n ، ... ، n+۲ ، n+۱ و یا مولکولهای با شماره های دیگر تشکیل شده باشند .

بنابراین بهمان تعداد که میتوان ۲N شیئی را n به n ترکیب کرد میتوان ترکیبهای مختلفی برای جا دادن n مولکول در ظرف A پیش بینی نمود . تعداد ترکیبهای مختلف ممکن را میتوان بوسیله فورمول ذیل بدست آورد

$$W = \frac{(۲N)!}{(۲N-n)!n!} \qquad ۹۲$$

بنا به فرض تمام ترکیب ها متساوی الاحتمالند و عدد W معرف احتمال وجود n مولکول درقسمت A میباشد . این عدد بازای مقدار n = N ماکزیموم است از این رو نتیجه میشود توزیعی که احتمال وقوعش بیش از کلیه توزیع ها است آنست که در آن مولکولها متساویا در دو قسمت مساوی ظرف تقسیم شده باشند یعنی نصف مولکولها در A و نصف آن در B باشد .

بیان فوق کاملا تفاوت بیان و وضع تجسم موضوع را از نظر ترمودینامیک و از نظر استاتیستیك مشخص میکند . از نظر ترمودینامیک گوئیم تعادل ممکن

نیست بر قرار شود مگر آنکه در دو قسمت ظرف بمقدار مساوی مولکول موجود باشد .

از نظر استاتیستیک گوئیم طرز توزیع دائما در تغییر است و تمام توزیع ها نیز ممکن است ولی توزیعیکه احتمال حدوثش بیش از کلیه توزیع ها است آنست که مولکولها متساویا در دو قسمت ظرف تقسیم شده باشند .

از لحاظ عمل در واقع دو نظر معادلند چه که از لحاظ بزرگی عدد N احتمال وقوع توزیع هائیکه نسبت به توزیع با احتمال ماکزیموم دارای تفاوت محسوسند بقدری کوچک است که عملا بظهور نمیرسند معذالك بطوریکه از بعد خواهیم دید مطالعه این قبیل توزیع ها نیز وسیله کشف بسیاری از پدیده ها شده که در ترمودینامیك تحت عنوان انحراف از حالت تعادل نام برده میشود و توضیح آنها بوسیله اصول کلاسیك میسر نیست .

۳۸ — **آنتروپی و احتمال .** در ترمودینامیك حالت گاز بوسیله عده محدودی پارامتر مانند دما و فشار مشخص و رابطه بین این پارامتر ها مورد مطالعه قرار میگیرد .

در تئوری سینتیك بطوریکه در جمله پیش متذکر شدیم برای مشخص کردن حالت گاز باید عده بینهایت زیادی پارامتر در نظر گرفت (مقادیر x y z و x' و y' و z' برای هر مولکول) و برای اینکه روابطیکه عملا قابل محاسبه باشد بدست آریم لازم میشود مقادیر متوسط بعضی کمیت های مربوط به عده زیادی

مولکولرا اختیار کرد نظر باینکه نمیتوانیم حرکتهای هر مولکولرا بالا نفراددر نظر گیریم ناچار بحساب احتمالات متوسل میشویم . از طرف دیگر یك حالت از گازی که از نظر ترمودینامیك کاملا مشخص است ممکن است در نتیجه ترکیبهای مختلف و متعددی از پارامترهای مولکولی صورت گیرد مثلا موقعیکه درظرف فی مانند A تعداد n مولکول موجود باشد از لحاظ ترمودینامیک دانسیته گاز مشخص است ولی بطوریکه در جمله پیش متذکر شدیم بعده W (رابطه ۹۲) ترکیب مختلف موجود است برای اینکه n مولکول در قسمت A باشد .

یا بنا به اصطلاح بولتزمن بهر حالت ماکروسکپیک ممکن است یك عده ترکیبهای مختلف برای پارامتر های مولکولی مربوط باشند .

کثیر الاحتمالترین حالت گاز حالتی است که بتوان آنرا بوسیله عده زیادی از انواع ترکیب بظهور رساند . عدد W را معمولا برای ضریب احتمال حالت مورد نظر اختیار میکنند .

کاملا طبیعی است گازیکه تحت تاثیر عوامل خارجی نبوده و بدوا در حالت غیر مشخصی است بتدریج بسمت حالتهائیکه وقوع آنها کثیر الاحتمالتر است سوق یابد یعنی بسمت حالتهائیکه W مربوط باین حالتها ماکزیموم است میل نماید . سوق یافتن گاز بسمت حالتهای با W ماکزیموم خود موجب قبول اصل ناواگشتنی بودن انتقالهای حقیقی است . پس انتقالهای ناواگشتنی که از نظر مکانیك معمولی غیر قابل تصور بود از نظر مکانیك استاتیستیك ممکن بنظر میرسد . از طرف

دیگر چنانچه بخاطر آریم که بنا اصل کاوزیوس آنتروپی همواره رو بافزایش است دو اصل معادل یکدیگر بوده و برای اینکه تحت یك عنوان بیان شود کافی است قبول کنیم که آنتروپی تابع صعودی از احتمال W میباشد

$$S = f(W) \qquad ۹۳$$

برای مشخص کردن تابع f دو توده گاز مجزا از یکدیگر در نظر گیریم آنتروپی یکی S_1 و دیگری S_2 است و آنتروپی مجموع $S=S_1+S_2$ میباشد

اگر W_1 و W_2 عده ترکیبهائی باشد که بوسیله آنها حالتهای دو گاز ممکن است بظهور برسد حالت مجموع دو گاز ممکن است از انضمام یکی از ترکیبهای گاز اول با یکی از ترکیبهای گازدوم بظهور برسد بنا بر این عده ترکیبها برای مجموع دو دستگاه ممکن است $W=W_1W_2$ باشد و رابطه $S=S_1+S_2$ بشکل ذیل نوشته شود

$$f(W_1W_2)=f(W_1)+f(W_2)$$

چنانچه رابطه فوق را نسبت به W_2 و W_1 مشتق گیریم رابطه دیفرانسیل

$$W_1W_2f''(W_1W_2) + f'(W_1W_2) = 0$$

$$Wf''(W) + f'(W) = 0$$

بدست میآید که انتگرال آن بشکل ذیل است

$$S = C_1 \operatorname{Log.} W + C_2 \qquad ۹۴$$

برای تعیین پایای C_1 میتوان بطریق ذیل عمل کرد

در آزمایش ژول از حالت یك شروع میکنیم که تمام مولکولها $(2N)$ در

قسمت $\wedge$ هستند در اینحالت عده ترکیبها $W_1 = 1$ است و آنتروپی دو مولکول گرام مساوی است با

$$JS_1 = -2R . Log p + JSo \quad (95)$$

که در آن JSo فقط تابع دمای T است(۱) .

بعد از واتنش (حالت دوم) گاز در تمام ظرف جا گرفته وفشارش $\frac{p}{2}$ است

در هریك از دو نیمه ظرف N مولکول موجود است

$$JS_2 = - R. Log . \frac{p}{2} + J So$$

$$W_2 = \frac{(2N)!}{N! . N!}$$

چون عدد N برزك است میتوان فاکتوریلها را با فورمولتقریبیاسترلینك حساب کرد و بدو جمله اصلی آن که بشکل ذیل استقناعت نمود

$$Log . N! = N . Log.N - N \quad (96)$$

---

(۱) برای محاسبه آنتروپی یك مولکول گرام داریم

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} (C.dT + h.dp)$$

$$pv = RT \qquad h = - \frac{T}{J} \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{TR}{Jp}$$

$$dS = \frac{C}{T} dT + \left(-\frac{R}{J} \frac{dp}{p}\right) \qquad S = - \frac{R}{J} Log.p + \int \frac{C}{T} dT$$

$$JS = -R Log.P + J\int \frac{C}{T} dT = - R.Log.p + JSo$$

چون در رابطه ۹۴ بجای S به ترتیب مقادیر S_1 و S_2 را گذارده و C_2 را حذف کنیم نتیجه میشود

$$۹۷ \quad J(S_2 - S_1) = JC_1(\text{Log}.W_2 - \text{Log}.W_1) = -2R(\text{Log}.\frac{p}{2} - \text{Log}.p)$$

بنابر رابطه ۹۶ داریم

$$\text{Log}.W_2 - \text{Log}.W_1 = \text{Log}.(2N!) - 2\text{Log}.(N!) =$$
$$(2N.\text{Log}.2N - 2N) - 2(N\text{log}.N - N) = 2N.\text{Log}.2$$
$$J(S_2 - S_1) = 2R.\text{Log}.2$$
$$JC_1 = \frac{J(S_2 - S_1)}{\text{Log}.W_2 - \text{Log}.W_1} = \frac{2R.\text{Log}.2}{2N.\text{Log}.2} = \frac{R}{N} = k$$

چون از C_2 که پایای اضافی غیر مشخص است صرف نظر شود میان آنتروپی S و احتمال W رابطه بولتزمن

$$JS = k.\text{Log}.W \quad ۹۸$$

را بدست میآوریم

رابطه فوق که بوسیله بولتزمن برای یك گز بدست آمده اینك رابطه کلی تلقی میشود و میتوان گفت برای هر دستگاه مجزائی آنتروپی در یك حالت مساوی حاصل ضرب k در لگاریتم نپرین احتمال W این حالت است

بدین طریق میتوان اصل دوم را نتیجه ای از تئوری سینتیك دانست . افزایش آنتروپی معرف این حقیقت است که دستگاه از حالتهائیکه احتمالشان کمتر است بسمت حالتهای کثیر الاحتمال سوق میابد . چون اصل دوم بدین طریق توضیح داده شود حدود امکان بکار بردن آن نیز مشخص میشود زیرا نمیتوان آنرا برای

دستگاهیکه از عده معدودی مولکول تشکیل شده بکار برد زیرا برای چنین دستگاهی احتمال مربوط به حالتی چندان تفاوتی با احتمال مربوط بحالت دیگر ندارد ولی برای دستگاههائیکه محسوس هستند و ممکن است مورد آزمایش قرار گیرند یعنی دستگاههائیکه شامل ملیارد ها مولکول میباشند احتمالیکه منظور میشود در واقع یقین است ۰ مثلا احتمال اینکه در آزمایش ژول تمام مولکولها در یک ظرف قرار گیرد بقدری کوچک است که میتوان عملا حصول چنین حالتی را غیر ممکن دانست

فصل نهم

انـــــــــحراف

یکدستگاه مجزا همیشه در حالت مربوط به احتمال ماکزیموم باقی نماند و در آن همواره تغییراتی بظهور میرسد که باعث انحراف از حالت تعادل یا باصطلاح بروز فلوکتواسیون میشود (fluctuation) انحرافها کاملا غیر منظم و غالبا خیلی ضعیف و غیر محسوسند ولی گاه محسوس بوده و با وسائل عادی میتوان آنهارا مشاهده نمود وجود این انحرافها که بر خلاف بیان ترمودینامیك اصل کارنو است خود مثبت صحت فرضها واصول تئوری سینتیك است علت وجود انحرافرا میتوان بسهولت در یافت:

حجم کوچکی از گازرا درنظر گیریم میدانیم که در نتیجه حرکت مولکولها و تغییر مکان دائم آنها در هر لحظه هزاران مولکول ازاطراف در حجم منظور داخل شده و هزاران مولکول خارج میشود پس عده مولکولها در این حجم دائم درتغییر است با لنتیجه دانسیته دائم تغییرمیکند باورود وخروج مولکولها ئیکه

سرعت آنها متفاوت باشد دما تغییر میکند پس دمای گنج مفروض نیز دائم درتغییر
است همانطور که قبلا هم متذکر شدیم تعادلهای میکانیکی ویا حرارتی در واقع
تعادل در اطراف یك حالت متوسط است چون جنبش مولکولی در تمام پدیده‌های
فیزیکی دخالت دارد ناچار در هر حالت تعادل ظاهری انحراف وجود خواهدداشت
یك حجم سنگین در حال تعادل باید دارای انحراف مکانی دراطراف مکان
تعادل باشد. تجربه نشان میدهد درگازی که در حالت تعادل تکدما است انحراف
دما ودانسیته بظهور میرسد بطور کلی هرچه پدیده‌های مورد نظر در اشل های
نزدیکتر به اشل مولکولی مطالعه شود بروز انحرافهازیادتراست

انشتن قانون عمومی انحرافهارا بدست داده ممکن است این قانون رابوسیله
رابطه بولتزمن نیز بدست آورد

فرض کنیم So و Wo مقادیر آنتروپی واحتمال برای دستگاهی موقعیکه درحال
تعادل است باشد و W احتمال درموقعیکه دستگاه مذکور دارای انتروپی S است
بنا به رابطه بولتزمن داریم

$$JS = k.Log.w \qquad JS_0 = k.Log.w_0$$

$$J(S-So) = k.Log\frac{w}{w_0}$$

$$w = w_0 \cdot e^{\frac{J(S-So)}{k}} \qquad (99)$$

فرض کنیم در ضمن انحراف انرژی داخلی U ثابت ماندو بعلاوه انحرافهائیرا
در نظر گیریم که دما در آن پایا ماند

تغییرات $A-A_o$ انرژی قابل استفاده عبارت است از

$$A-A_o=(U-JTS)-(U-JTS_o)=-JT(S-S_o)$$

بجای $-J(S-S_o)$ مقدارش $\frac{A-A_o}{kT}$ رادر رابطه ۹۹میگذاریم

$$w=w_o \cdot e^{-\frac{A-A_o}{kT}} \qquad ۱۰۰$$

حالت تعادل حالتی است که در آن احتمال ماکزیموم است و انرژی قابل استفاده مینیموم ۰ مقدار $A-A_o$ همیشه مثبت است و w کوچکتر از w_o موقعیکه $A-A_o$ مساوی یا بزرگتر از kT شود w بسرعت کم میشود ولی انحراف های انرژی قابل استفاده اغلب کمتر از kT است بوسیله فورمول ۱۰۰ میتوان عده انحرافها را که بروز میکند حساب کرد و مقدار متوسط A_m-A_o را تعیین نمود ۰ نتیجه محاسبه رابطه ۱۰۱ را بدست میدهد

$$A_m-A_o = \frac{kT}{۲} \qquad ۱۰۱$$

انحراف متوسط انرژی قابل استفاده در ضمن پیدایش انحرافها مساوی انرژی سینتیک متوسط یک مولکول برای هر درجه آزادی است و مقدار آن خیلی کوچک و عموما غیر محسوس است ۰ اسمولوکوفسکی (۴۳ Smoluchowski) تئوری عمومی را در باره انحرافهای دانسیته تکمیل برای یک شاره بکار برده است ۰

گنج v از شاره‌ای را در نظر گیریم فرض کنیم عده مولکولهای محتوی در گنج v در حالت تعادل n باشد میتوان ثابت نمود که

$$A - A_o = n \cdot \frac{kT}{۲} \varepsilon^{۲} \qquad ۱۰۲$$

که در آن $\varepsilon = -\frac{dv}{v}$ معرف تراکم(Condensation) است

چون در رابطه ۱۰۲ بجای $A - Ao$ مقدار متوسط $Am - Ao = \frac{kT}{2}$

را بگذاریم مقدار متوسط ε^2_m که مساوی $\frac{1}{n}$ است بدست میآید بنابراین

$$\varepsilon_m = \sqrt{1/n}$$

بطوریکه ملاحظه میشود هرچه حجم کوچکتری که شامل عده کمتری مولکول است منظور شود مقدار ε بزرگتر است . چنانچه ابعاد حجم منظور در حدود طول موج اشعه مرئی باشد n در حدود چند ملیون و m کمتر از هزارم است بطوریکه ملاحظه میشود انحرافها محسوس نیستند

مطالعه نظری نشان میدهد که هرچه بنقطه بحرانی نزدیکتر شویم اهمیت انحرافهای دانسیته زیاد میشود تا آنکه بجائی میرسد که تغییر دانسیته در ضریب انکسار موثر شده و باعث پراش نور میشود تجربه وجود این پدیده را که بغبارآلودگی درحالت بحرانی Opalescence critique موسوم است نشان میدهد در این حالت درنتیجه پراش نور که مذکور شد شاره غبارآلود بنظر میرسد .

با سنجش شدت نور پراکنده شده موفق شده اند عدد اووگادرو N را با تقریب کافی حساب کنند. توافق نتیجه با نتیجه محاسبه این عدد بوسائل دیگر صحت تئوری انحرافها را ثابت میکنند .

فصل دهم

اثبات تجربی حرکت مولکولها ـ حرکت براونی

۴۰ ـ در فصول گذشته فرضهای بنیادی تئوری سینتیك را مورد بحث قرا داده و ملاحظه کردیم در بسیاری از حالتها که تئوری منجر بمطالعه پدیده ها و عظمتهای فیزیکی از قبیل پدیده پراش ـ رسانائی حرارتی ـ اصطکاك داخلی . . شد نتایج حاصل از فورمولهای تئوری با نتایج حاصل از سنجش مستقیم متوافق بود و این توافق صحت فرضهای تئوری سینتیك را ثابت مینمود . معذالك تا ۱۹۰۸ دلیل قاطعی که فرض بنیادی تئوری سینتیك یعنی حرکت دائمی مولکولها را ثابت کند در دست نبود و میتوان علت مخالفت عده ای از علمای وقت را با فرضهای تئوری سینتیك از این امر دانست

برای اینکه تئوری سینتیك بر اساس متینی استوار و مورد قبول عموم علماء قرار گیرد لازم بود صحت فرض وجود حرکت دائمی مولکولها بوسایل تجربی ثابت گردد .

حصول این نتیجه مرهون آزمایشهای فوق العاده مهم و دقیق فیزیک دان مشهور فرانسوی ژان پرن Jean Perrin (٣٦ م) است که بااستفاده ازمطالعه حرکت براونی بطوریکه دراین فصل خواهیم دید وجود حرکت مولکولی را با آزمایش ثابت نموده است

۴۱ — حرکت براونی — در ۱۸۲۷ براون Brown گیاه شناس معروف انگلیسی متوجه شد که ذرات ریزی مانند ذره های لیکوپد Licopode و گامبوژ Gamboge و ..... که در محلولی پراکنده اند در میدان میکروسکپ دائما در حرکتند براون آزمایشهای بسیاری دراین باب بااجسام مختلف انجام داد و وجود حرکت مذکور را برای تمام اجسام مشاهده نمود. از مشاهده این حرکت دائم و غیر منظم و عمومیت وجود این کیفیت برای کلیه اجسام براون معتقد شد که چون مولکولهای مایع دائما در حرکتند و همواره از این سو بآن سو میروند در ضمن حرکت بذراتیکه در مایع متفرقند بر خورد میکنند و در نتیجه این برخورد های متوالی و غیر منظم بر نقاط مختلف سطح ذره این ذره تحت تاثیر نیروئی قرار گرفته از این سو بآنسو رانده میشود . اشاعه این نظریه تولید هیجانی درافکار علماء فن نمود و عده زیادی در صدد تحقیق و آزمایش بر آمدند از این آزمایشها (قبل از آزمایشهای پرن) نتایج ذیل که بطور کیفی (Qualitative) صحت فرض براون را نشان میدهد بدست آمد آزمایشهای پرن موضوع را بحسن ختام خاتمه داده و بنحو قطعی و کمی (Quantitative) صحت فرض را نشان داد و وجود حرکت مولکولی را ثابت نمود .

۱ — حرکتها کاملاً غیر منظم و بی ترتیب است دو ذره که در یک محل هستند در آن واحد در امتداد واحدی سیر نمیکنند . حرکت بمکان ذره در میدان مشاهده بستگی ندارد . بنا بران حرکت ذرات در نتیجه وجود جریان یا همبرداری در مایع بظهور نمیرسد .

۲ — حرکت به ارتعاش ظرف بستگی ندارد .

۳ — هرچه غلظت کمتر باشد حرکت سریع تر است .

٤ — هر چه ذره کوچکتر باشد حرکت بیشتر است .

٥ — در دمای مساوی دو ملکول که ابعادشان مساوی باشد با سرعت مساوی حرکت میکنند

٦ — حرکت دائمی است و بهیچ وجه قطع نمیشود

این نتایج میرساند که حرکت از خصائص انفرادی ذرات است که بالاستقلال انجام میگیرد و عوارض خارجی از قبیل ارتعاشات مکانیکی جریان مایع وغیره در آن موثر نیست تغییر حرکت در نتیجه تفاوت ابعاد و تغییر غلظت و دما ثابت میکند که حرکت در نتیجه نیروهائی از نوع نیروهای حاصل از ضربه‌های مولکولی است بالاخره دائمی بودن حرکت میرساند که انرژی لازم برای ادامه حرکت منبعث از خصائص شیمیائی یا الکتریکی نبوده و تنها منبعی که میتواند این انرژی را بطور دائم تامین کند وجود حرکت دائمی مولکولها است

بنا به آنچه ذکر شد میتوان فرض کرد مولکولها در ضمن حرکت

دائم خود بـذراتیکه در محلول پراکنده شده وابـعاد آنها عموما چندین ملیون برابر ابعاد مولکولها است دائما برخوردمیکنند • اگر ذرات نسبتا بزرك بـاشند عده برخورد ها در تمام سطوح ذره بطور متوسط برابر است ولی برای ذرات کوچکتر عده برخورد ها درتمام سطوح عموما مساوی نیست بالنتیجه ذره تحت تاثیر نیروهای غیر متعادل قرار گرفته که آنرا ازاین سو بان سو میراندبنابانچه گفته شدممکن است ذره مانند مولکول بزرگی تلقی شود که حرکت آن مشابه حرکت واقعی مولکولها است

تشبیه حرکت این ذرات قابل رویت بحرکت مولکولها اساس استدلال و نتائج حاصل از آزمایشهائی است که برای نشان دادن وجود حرکت مولـکولی بعمل آمده است زیرا اگر از لـحاظ حرکت مولـکولی تفاوت این ذرات بامولکولهای واقعی فقط ازلحاظ بزرگی ابعاد باشد باید بتوان بسیاری ارقوانین حرکت مولکولها را درباره این ذرات نیز بکار برد • مثلا باید بتوانیم این ذرات را بمولکـولهای جسمی کـه در حلالـی حل شـده است تشبیه کنـیم و قوانیـن محلولها و قوانیـن وانتهوف Vant-Hoff را در باره آنها بکار بریم • بزرگی ابعاد ذرات ممکن است اشل سنجش را تغییر دهد ولی نباید در طبیعت و کیفیت اختصاصی پدیده تغیـیری دهـد • مثلا قوانین توزیع دانسیته و انرژی کـه برای گازهـا صادق است باید موقعی که تعادل حرارتی برقرار میشود بدون تغییر اساسی درباره ذراتیکه دارای حرکت براونی هستند نیزصادق باشد • باید قانون ترازهای بارومتری که برای مخلوطی از گاز صادق است در باره ذرات نیز صادق باشد بدیهی است تغییر دانسیته با تغییر ارتفـاع برای ذرات بمراتب سریعـتر از مولکولهـای گـاز

خواهد بود • همچنین باید بتوان قضیه یکی پاری انرژی را در باره ذرات بکار برد و ثابت کرد که هر یك از این ذرات دارای انرژی سینتیك $\frac{kT}{2}$ برای هر درجه آزادی میباشند •

۴۳- حرکت براونی و قانون ترازها بارومتری. مطالعه محلولهای رقیق نشان میدهد که از بسیاری جهات میتوان مولکولهای اجسام را که در مایعی حل شوند مشابه مولکولهای گاز که درفضای تهی پراکنده‌اند دانست • مثلا عمل یك مولکولگرم قند (۳۴۲ گرم) که در دمای‌مشخصی در ۲۲٫۴ لیتر آب حل شده است مانند عمل مولکولهای بخار قند تحت فشار یك اتموسفر و در همان دما است یعنی ذرات قند نیز مانند مولکولهای بخار دارای جنبش حرارتی هستندو بدیواره ها فشار وارد میکنند (فشار تراوشی صفحه ۹۱ کتاب گرما)

چنانچه مولکولهای سنگین تری مانند سولفات دو کنین اختیار کنیم باز بهمان نتیجه میرسیم و بطور کلی ملاحظه میشود که وزن مولکولی در کیفیت مذکور تاثیری ندارد • در واقع عمل مولکول سنگین قند که‌شامل ٤٥ اتم‌است و مولکول سنگین تر سولفات دو کنین که بیش از ۱۰۰ اتم دارد بعین مانند مولکول بسیار سبك هیدروژن است •

چون سنگینی و عده اتم های یك مولکول موثر نیست خارج ازمنطق‌نیست اگر گفته شود که قوانین گاز ها و یا محلولها را در باره ذراتیکه در مایعی‌متفرق هستند نیز میتوان بکار برد بدین طریق میتوان ذراتی راکه در محلول‌براونی متفرقند مثلا به مولکولهای ذارت که در هوا متفرقند تشبیه نمود مولکولهای ازت

دارای جنبش مولکولی هستند از

این رو در تمام جهات در حرکتند ضمنا تحت تاثیر نیروی جاذبه

زمین نیز هستند که آنها را بطرف مرکز زمین جذب میکنند

بنا بر این هر لایه ای نسبت به لایه داخلی فشاری وارد میکند مولکولهای لایه

اخیر نیز بنوبت خود تحت تاثیر نیروی جاذبه بطرف مرکز زمین جذب شده و

بعلاوه تحت فشار لایه خارجی نیز هستند زیرا در اثر حرکت مولکولی فشار

از لایه‌ای به لایه دیگر منتقل میشود ، نظر باینکه افزایش فشار باعث افزایش

دانسیته میشود در هر لایه داخلی بیشتر از لایه خارجی ما قبل

مولکول جمع میشود و بالنتیجه نیروی جاذبه‌وارد بر مولکولهای هر لایه ای بیش

از لایه خارجی ما قبل است بنا براین هر چه بطرف مرکز زمین نزدیك شویم فشار

زیاد تر میشود و میزان تغییر بیش از یك تغییر خطی است ، هرچه مولکول سنگینتر

باشد تا ثیر نیروی جاذبه روی مولکولهای هر لایه ای بیشتر است بنا بر این هر

چه فاصله لایه منظور از مرکز کمتر شود تغییر فشار سریعتر است مثلا برای

اکسیژن در دمای صفر درجه چون پنج کیلو متر بالا رویم دانسیته نصف میشود

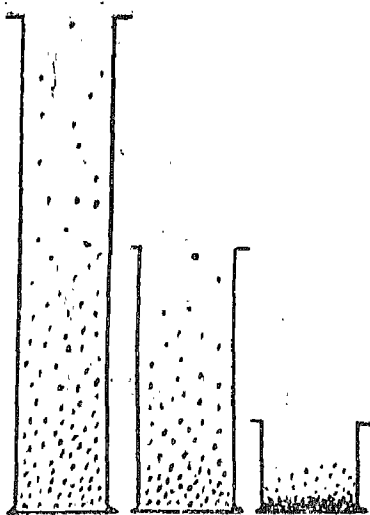
در هیدروژن باید ۱۶ برابر بالا رفت تا بهمان نسبت رقت رسید شکل ۱۷ وضع

جمع شدن مولکولهای سه گازهیدروژن هلیوم‌واکسیژن که دارای سنگینی مختلف

هستند نشان میدهد در هر سه لوله به عده مساوی مولکول موجود است نسبت

اشل طوری است که ارتفاع بلند ترین لوله باید سیصد کیلو متر فرض شود ،

برای مولکولهای قند که سنگینی آنها ده‌برابر مولکول ازت است کافی است

باندازه یکدهم میزانیکه برای ازت بالا میرفتیم بالاورویم تا همان نسبت دانسیته

را داشته باشیم برای یك ذره كولوئید كه توده آن یكملیون برابر توده مولكولی قند است تغییر نسبت دانسیته كه درفضا مستلزم صعود كیلو متر بود در محلول براونی ضمن تغییر ارتفاع میلیمتر بدست میاید . بنا بر آنچه گذشت چنانچه ذراتی كه دارای حركت براونی هستند مانند مولكولهای بزرگی عمل كنند و حركت آنها در نتیجه حركت دائمی مولكولهای مایع باشد در یك محلول براونی ذرات باید درلایه های مختلف بادانسیته های

شكل ۱۷

مختلف قرار گیرند این تغییر دانسیته البته بستگی بتوده ذره خواهد داشت ولی وضع تغییر باید كاملا مطابق تغییر دانسیته مولكولهای هوا در ارتفاع های مختلف در فضا باشد و یا بعبارت دیگر دانسیته ذرات كه در ارتفاع های مختلف در یك محلول براونی (۱) موجود است باید تابع قانون ترازهای بارومتری باشد .

۴۳ — **قانون ترازهای بارومتری** . یك استوانه گاز در نظر گیریم

---

(۱) از لحاظ اختصار و برای اینكه در ضمن عبارت مایعیكه در آن ذرات واجد حركت براونی متفرق هستند با محلول عادی (Solution) اشتباه نشود اولی را تحت عنوان محلول براونی نام میبریم بنا براین هر جا كه محلول براونی ذكر شد منظور مایعی است كه در آن ذراتی متفرق شده اند كه دارای حركت براونی هستند .

مقطع آنرا a و ارتفاع یکی از لایه های مذکـور در جمله فوق را dh و فشار در زیر و روی این لایه را p و p' نامیم بطوریکه متذکر شدیم $p > p'$ است

$$p - p' = \frac{a.dh.\rho g}{a} = \rho g.dh \qquad ۱۰۳$$

که در آن ρ معرف دانسیته گاز (گرم در سانتیمتر مکعب) است .

چنانچه در رابطه فوق بجای ρ مقدارش $\rho = \frac{M}{v}$ را کـه در آن M توده مولکولی و v حجم مربوط است بگذاریم خواهیم داشت

$$p - p' = \frac{Mg}{v} dh$$

چون تغییرات dh و dp عکس یکدیگرند یعنی با افزایش ارتفاع فشار کم میشود برای اینکه رابطه عمومی باشد بهتر است عـلامت جبری بکار برده و رابطه را بشکل ذیل بنویسیم

$$dp = p - p' = -\frac{Mg}{v} dh$$

با فرض اینکه قوانین گاز های کامل نیز در اولین تقریب در باره ذرات صادق است میتوان قـانون ماریت را بکار برد و چون بجای v مقدارش $\frac{RT}{p}$ را د فورمول بگذاریم داریم

$$\frac{dp}{p} = \frac{Mg}{RT} dh$$

رابطه فوق را از $p = p_0$ در ارتفاع $h = o$ تا $p = p$ در ارتفاع h انتگرال میگیریم

$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} \int_{o}^{h} dh$$

$$Log.p - Log.p_0 = -\frac{Mg}{RT} h$$

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT} h} \qquad ۱۰۴$$

نظر باینکه n_0 و n (عده ذرات یا مولکولها در سانتیمتر مکعب) با p_0 و p متناسبند میتوان نوشت

$$n = n_0 e^{-\frac{Mg}{RT} h} \qquad ۱۰۵$$

قانون فوق قانون معروف لاپلاس است بطوریکه ملاحظه میکنیم چون ارتفاع کم شود دانسیته بانسبت اکسپونانسیل اضافه میشود

چنانچه در رابطه فوق بجای M مساویش mN را بگذاریم داریم

$$\frac{n}{n_0} = e^{\frac{-mNgh}{RT}}$$

اگر مقادیر m و R و g و h و T در دست باشد برای یك نسبت معینی از $\frac{n}{n_0}$ میتوان عدد N را حساب کرد

در یك مایع براونی نیروی جاذبه روی ذراتی وارد میشود که از طرف مایع

نیز بطرف بالا رانده میشوند بنابر این بجای mg باید $m\left(\frac{D-d}{D}\right)g$ که در آن D دانسیته ذرات و d دانسیته مایع است بکار برد . چنانچه V حجم ذرات باشد داریم

$$۱۰۷ \quad \frac{n}{n_o} = e^{-\frac{N}{RT} m\left(1-\frac{d}{D}\right) gh} = e^{-\frac{NV}{RT}(D-d)gh}$$

$$۱۰۸ \quad \text{Log.}\frac{n_o}{n} = \frac{NV}{RT}(D-d)gh$$

برای تحقیق اینکه آیا ذراتیکه دارای حرکت براونی هستند از قانون فوق تبعیت میکنند یا نه ژان پرن یکعده آزمایشهای فوق العاده مشکل و مهم انجام داده است . نظر باهمیت موضوع ما خلاصه این آزمایشها را با استفاده از یکی از کنفرانسهائیکه بوسیله این دانشمند معروف در انجمن فیزیك پاریس ادا شده است درج میکنیم

۴۴ ـ تهیه یك محلول براونی مناسب ـ برای تهیه ذراتیکه باید درمایع پراکنده شوند پرن دو نوع صمغ بکار برده یکی ماستیك Mastic و دیگری گوت gomme gutte چون گوت با دست در آب سائیده شود بتدریج حل شده و محلول زرد رنگی تشکیل میشود چون با میکروسکب در این محلول نگاه کنیم عده بیشماری دانه های کروی شکل باندازه های مختلف دیده میشود . ممکنست گوت را بدوا در الکل ریخت الکل ماده زرد رنك را در خود حل میکند چنانچه این محلول را که شبیه به محلول بیکرومات است بوسیله آب رقیق کنیم محلول

تغییر شکل داده و گلوله های کوچك زرد رنگی که مشابه دانه های طبیعی است تشکیل میشود .

ماستیك بدوا در الکل حل شده و محلولی تشکیل میدهد که چون بوسیله آب رقیق شود مایعی شیری رنك بدست میاید که در آن عده بیشماری گلوله های شفاف و بیرنك پراکنده است

در تمام حالات باید ابتدامحلول براونی را تصفیه کرد. برای اینکار این محلول را تحت تاثیر نیروی گریز از مرکز قرار میدهند centrifugation درنتیجه ذرات کروی شکل (که برای سهولت آنها را گلوبول نامیم) اطراف یکدیگر جمع شده و بقیه مایع روی آنها قرار میگیرد این مایع را ریخته آب مقطر بجای آن میریزند دانه ها در آب پراکنده میشوند مجددا محلول راتحت تاثیر نیروی گریز از مرکز قرار میدهند گلوبولها باز دور هم جمع شده و روی آنها آب غیرخالص جمع میشود آب را ریخته باز عمل را تکرار میکنند تا موقعیکه محلول براونی فقط شامل گلبولها با آب خالص باشد

درمحلول براونی که بدینطریق بدست آمده گلبولهائیکه دارای ابعاد مختلفند وجود دارد باید گلبولهائیرا انتخاب کرد که دارای اندازه های مساوی باشند برای این عمل نیز پرزن از نیروی گریز از مرکز استفاده کرده است . چون محلول براونی که بطریق فوق الذکر تهیه شده تحت تاثیر نیروی گریز از مرکز خیلی قوی قرار گیرددانه هائیکه کوچکترند بطرف خارج پرتاب میشوند بالنتیجه میتوان بتدریج گلبولهائیرا که دارای شعاعهای مساویند از یکدیگر جدا نمود .

پرون برای یکی از آزمایشهای خویش هزار و دویست گرم صمغ گوت بکار برده و بطریقیکه گفته شد طی چندین ماه کار از این ۱۲۰۰ گرم چند دسی گرم گلبولهائیکه دارای شعاعهای تقریباً مساوی و مناسب برای آزمایش مورد نظر او بوده است جدا کرده .

۴۵ ـــ تعیین توده دانه ها ـ پس از تهیه محلول براونی یکنواخت بطریقیکه گفته شد میتوان ابعاد تمام گلوبولهای موجود در مایع را تقریباً مساوی دانست لذا کافی است توده متوسط یکی از گلبولها را تعیین کرد بنا بر این باید دانسیته D جسمیکه این گلبولها را تشکیل میدهد معلوم نمود پرون برای اطمینان این عمل را بسه طریق مختلف انجام داده است

الف ـــ روش معمولی موسوم بروش تنگ (Methode de Flacon)

تنگ چگالی سنج را پر از آب مقطر کرده باترازوی دقیق میکشند سپس تنگ را پر از محلول براونی کرده و میکشند (در همان دما که آب خالص بکار رفته) سپس محلول براونی را در ۱۱۰ درجه تبخیر میکنند دانه هائیکه در محلول است پس از تبخیر آب فیلم زرد رنگی تشکیل میدهند این فیلم را نیز میکشند .

وزن فیلم خشک شده توده دانه های صمغ را که در محلول پراکنده بوده اند بدست میدهد تفاوت وزن آب خالص و وزن محلول براونی تفاوت توده تمام دانه های متفرق در مایع و آب هم حجم آنها را بدست میدهد

ب ـ از جسمیکه در نتیجه عمل تبخیر مذکور در جمله پیش بدست آمده کمی در آب ریخته و دانسیته آنرا میسنجند

ج ـ در محلول براونی مقداری برومور دو پتاسیم میریزند تا موقعیکه دانسیته

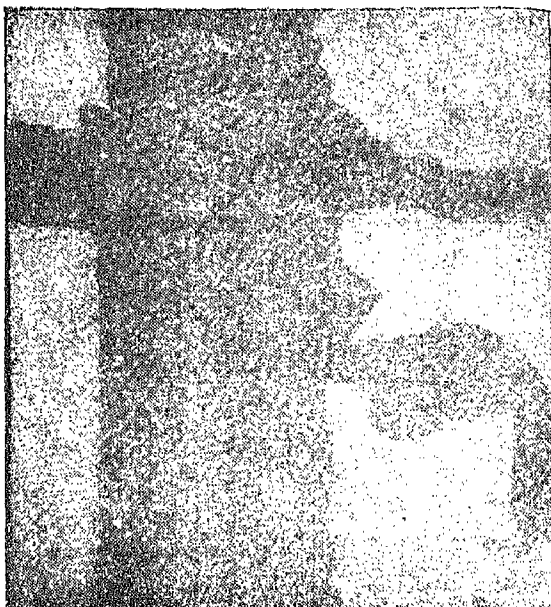
محلول بقدری نزدیك بدانسیته دانه ها شود که نیروی گریز ازمرکز در جدا کردن دانه ها تاثیری نداشته باشد اگر با وجود نیروهای گریز از مرکز قوی دانه هاجدا نشوند معلوم میشود اختلاف دانسیته ای میان دانه ها و محلول وجود ندارد که‌در نتیجه این اختلاف دانسیته دانه‌ها جدا شوند بنا براین‌چون‌دانسیته محلول را تعیین کنیم مانند آنستکه دانسیته دانه‌ها رامعلوم‌کرده باشیم • پررن در یکی از آزمایشهای خویش مقادیر ذیل را با سه طریقه فوق برای یك جسم بدست آورده است •

$$D_1 = ۱٫۱۹۴۲ \quad D_2 = ۱٫۱۹٤ \quad D_3 = ۱٫۱۹۵$$

پس از تعیین دانسیته بـاید شعاع گلبولها را تعیین کرد برای اینکارنیز پررن از لحاظ حصول اطمینان سه طریقه بکار برده است

الف ـ سنجش مستقیم شعاع با استفاده از اطاق روشن میکروسکپ

چون سنجش مستقیم یك گلبول ممکنست در نتیجه تـاثیر پراش نور نتیجه صحیح بدست ندهد بهتر است سنجش نسبت به عده ای از گلبولها که پهلوی یکدیگرقرار گرفته‌اند انجام گیرد برای‌این منظور پررن‌یك‌قطره محلول‌براونی‌رقیق‌راروی‌صفحه زیر میکروسکپ (Porte objet) ریخته و میگذارد که آب‌تبخیر شود موقعیکه تبخیر نزدیك با تمام است در نتیجه تاثیر نیروهای موئینه ای گلبولها دور هم‌جمع شده و در ردیفهای منظم که ضخـامت آن فقط ضخـامت یـك گـلبول است قرار میـگیر نـد (شکـل ۱۸) اینـك میـتوان عـده گـلبولهائیرا که در طول‌یاسطح معینی قرار دارندسنجید بدینوسیله یکنواخت بودن گلبولهـا نیز ممکنست بررسی شود • نظر باینکه ردیفها کاملا منظم نیست ممکنست اندازه هائیکه بـا این روش

تعیین شده کمی بزرگتر از واقع باشد ولی چنانچه دقت کافی بعمل آید تفاوت غیر محسوس است و قابل توجه نیست ۰

شکل ۱۸

ب- توزین دانه‌ها - پرن مشاهده نموده است که اگر مایع کمی اسید باشد (یك صدم نرمال) دانه‌ها بدون اینکه بیکدیگر بچسبند بدیواره ها میچسبند. در فاصله زیاد از دیواره در حرکت براونی تغییر روی نمیدهد ولی موقعیکه اتفاقا گلبولی درنتیجه حرکت خود بدیواره برخورد بآن میچسبید پس ازچندساعت تمام دانه های موجود در محلول بدیواره میچسبند و بدینطریق میتوان عده تمام دانه هائیکه روی قسمتی از دیواره‌چسبیده‌اند بدقت حساب کرد و با شماره چند هزاردانه‌عده‌دانه‌های‌موجود درحجم‌معینی‌ازمایع‌رامعلوم‌نموده وچون حجم معینی‌از مایع‌را تبخیر و وزن دانه های خشك شده را معلوم‌کنیم توده یك دانه‌معلوم‌میشود

ج - استفاده از قانون استکس Stoks - بنا بقانون استکس سرعت سقوط گلوله های بشعاع a راکه‌دریك‌مایع با ضریب‌غلظت γ پراکنده اند و تحت تاثیر نیروی یکنواختی مانند نیروی جاذبه زمین قرار گیرند‌میتوان بوسیله فورمول ذیل بدست آورد

$$۱۰۹ \quad v = \frac{V(D-d)g}{6a\pi\Upsilon} = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3 (D-d)g}{6a\pi\Upsilon} = \frac{2a^2 (D-d)g}{9\Upsilon}$$

این قانون که برای گلوله‌های ماکروسکوپیك و میکرسکوپیك (بشرطیکه خیلی کوچك نباشد) هر دو صادق است ممکنست وسیله سنجش شعاع a گلبولها قرار گیرد. پرن با این روش نیز شعاع گلبولهای خود را تعیین نموده است. در جدول ۸ نتیجه سنجشهای پرن برای پنج دسته مختلف گلبولها ذکر شده است اعدادیکه در یك خط افقی قرار دارند معرف شعاع یکنوع گلبول (واحد میکرون) هستند که بسه طریقه فوق الذکر تعیین شده است

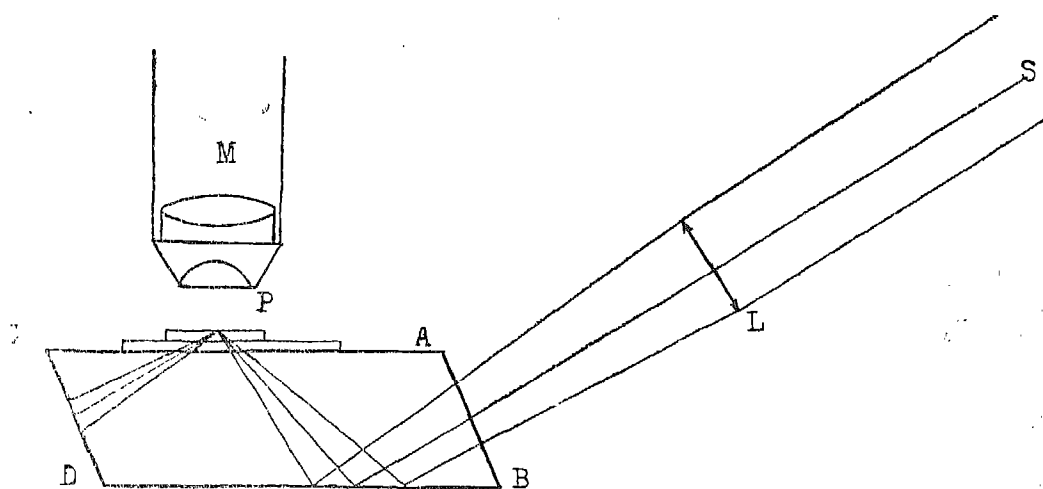
جدول ۸ ـ شعاع گلوبولهای پرن

نوع گلبول	سنجش مستقیم بامیکروسکپ	توزین	قانون استکس
۱	۵۰ر۰	—	۴۹ر۰
۲	۴۶ر۰	۴۶ر۰	۴۵ر۰
۳	۳۷۱ر۰	۳۶۶۷ر۰	۳۶۷۵ر۰
۴	—	۲۱۲ر۰	۲۱۳ر۰
۵	—	۱۴ر۰	۱۵ر۰

بطوریکه ملاحظه میشود حتی برای گلبولهای خیلی ریز نتایج روشهای مختلف کاملا متوافق است . مخصوصا برای دسته سوم و چهارم دقت فراوان بعمل آمده

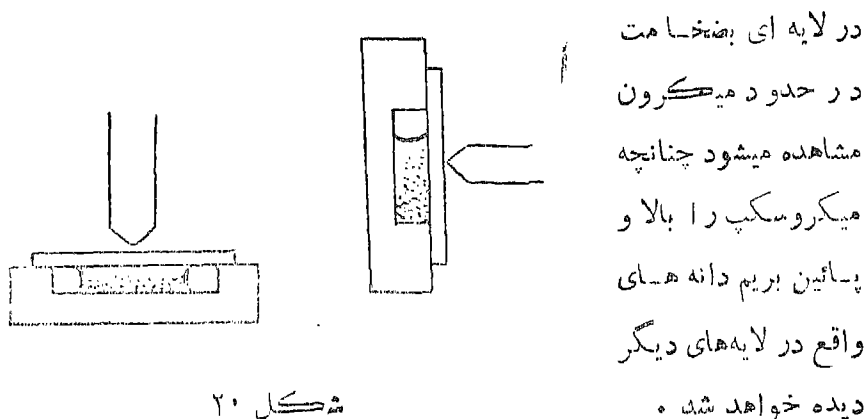
و درحدود ده هزار دانه در سنجش مستقیم شمرده شده است .

۴۷ـ طریقه مشاهده حرکت براونی برای مشاهده حرکت براونی سهلترین طریق وسیله اولترامیکروسکپ و طریقه موسوم بطریقه کوتن وموتن است Cotton Mutton

لایه نازکی از یك محلول براونی (Solution Colloidale) روی شیشه صاف و پاکی گسترده آنرا روی شیشه ABCD میگذارند(شکل ۱۹) نور منبع S (قوس الکتریك) بو سیله عدسی L بطور عمود بر سطح AB وارد میشود نور بوسیله سطح BD باز تابیده شده پس از آنکه در P لایه محلول

شکل ۱۹

را روشن کرد بوسیله شیشه فوقانی که روی لایه گذارده شده منعکس میشود و از دیواره CD خارج میشود . بدینوسیله بدون اینکه نور خارجی داخل میکروسکپ شود ذرات روشن‌شده نوری راکه پراکنده میکنند واردمیکروسکپ

میشود چون در میکروسکپ نگاه کنیم میدان میکروسکپ مانند آسمان درشب تاریک صافی بنظر میرسدذرات در جنبش و تلاطم دائم مشاهده میشوند وماننستاره های درخشان برق میزنند ۰

۴۸ـ تعیین نسبت n_0/n — برای تعیین نسبت n_0/n پررن بطریق ذیل عمل کرده است ۰ ارتفاعیکه مورد مطالعه قرار داده در حدود د هم میلیمتر است یك قطره محلول براونی راروی شیشه های مخصوص میکروسکپ بعمق یکدهم میلیمتر (شبیه به شیشه های میکروسکپ که برای شمردن گلبولهای خون بکارمیرود) ریخته روی آنرا با شیشه تخت میپوشاند (Couvre objet) وبرای جلوگیری از تبخیر اطراف شیشه پوشش را با پارافین اندوده میکند بطوریکه در شکل ۲۰ ملاحظه میشود ممکنست میکروسکپ را افقی یا قائم قرار داد ۰ میکروسکپ خیلی قوی با میدان خیلی کم بکار میبرند با چنین میکرسکپی قطدانه‌های موجود در لایه ای بضخامت در حدود میکرون مشاهده میشود چنانچه میکروسکپ را بالا و پائین بریم دانه های واقع در لایه‌های دیگر دیده خواهد شد ۰

شکل ۲۰

چه در طریقه مشاهده افقی وچه درطریقه مشاهده قائم ملاحظه میشود پس از

اینکه تاثیر ارتعاشات حاصل از تنظیم دستگاه تمام شد توزیع ذرات وضع تقریبا ثابتی بخود گرفته و رژیم دائمی بر قرار میشود (پررن در آزمایشهائیکه ذرات در آب پراکنده بوده مشاهده نموده که توزیع دائمی بفاصله یکساعت برقرار شده و وضع توزیع را تا ۱۵ روز بعد هم بهمان منوال دیده است) موقعیکه توزیع دائمی برقرارشد ملاحظه میشود که عده دانه ها در سطوح با ارتفاعهای مختلف متفاوت است و هر چه ارتفاع بیشتر شود عده دانه ها کمتر میشود .

نظر باینکه ذرات در حرکت دائمند شمارش آنها خیلی مشکل است . برای سنجش دقیق پررن بدوطریقه عمل کرده است . در مشاهده مستقیم میدان را فوق العاده کوچك میکنند تا درآن واحد ۵ الی ٦ دانه بیشتر درمیدان دید قرار نگیرد بدینطریق شمارش سریع اشکالی ندارد شك نیست که با این روش باید عده زیادی سنجش بعمل آورد تا تمام میدان دیده شود

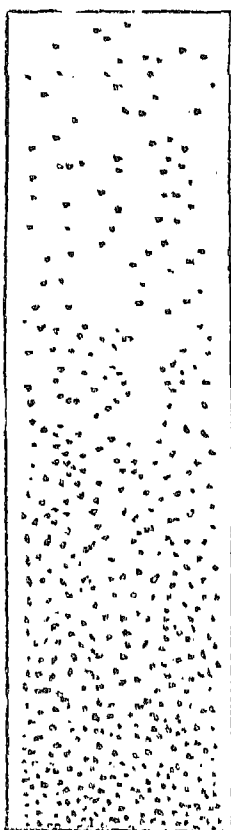
طریقه دیگر طریقه عکاسی فوری است . در مواقعیکه قطر گلوبولها و میزان روشنائی بقدر کافی باشد که بتوان عکسبرداری نمود این طریقه خیلی دقیقتر است زیرا پس از تهیه کلیشه میتوان بسهولت عده دانه ها را در سطوح مختلف شمرد .

پررن ضمن یك سری آزمایشهای خیلی دقیق که با دانه گوت بشعاع ۲۱۲ر۰ میکرون انجام داده است در چهار سطح افقی با فاصله متساوی که در ارتفاعهای ۵ و ۳۵ و ٦۵ و ۹۵ میکرن سنجش نموده و با شمارش ۱۳۰۰۰ دانه نسبتهای ذیل را برای میزان تمرکز (concentration) عده ذرات در سطوح مذکور پیدا کرده است . ۱۰۰ ٤۷ ٦ر۲۲ ۱۲

چنانچه با قانون اکسپونانسیل نسبت مذکور را حساب کنیم ارقام

۱۰۰ ۴۸ ۲۳ ۱۱٫۱

را بدست میآوریم

شکل ۲۱ ترکیب پنج عکس است که از پنج سطح بفاصله ۶ میکرن از یك محلول براونی که دانه های گوت بشعاع ۰٫۳۶۷ میکرن در آن متفرق بوده عکس بر داشته شده است. نتیجه حاصل از این عکسها نیز مشابه نتیجه شمارش مستقیم وصحت قانون اکسپونانسیل را تائید میکند .

پررن پس از اطمینان از صحت قانون فوق در باره حرکت براونی در صدد بر آمده که عدد آووگادرو را در حالات مختلف حساب کند . از رابطه ۱۰۸ نتیجه میشود .

$$N = \frac{RT.Log.no/n}{4/3.a^3(D-d)gh} \qquad ۱۱۰$$

برای این منظور ضمن ده سری آزمایش و بابکار بردن دانه های مختلف - دانسیته مختلف - مایعهای مختلف مقادیر a و D و $\frac{no}{n}$ را

شکل ۲۱

بطریقیکه گفتیم تعیین و عدد N را حساب کرده است جدول ۹ نتایج آزمایشهای

مذکور نشان میدهد ، در آزمایشهای سری ۱ و ۲و۳و۴و۶ دانه های طبیعی و در بقیه دانه هائیکه قبلا در الکل حل شده بوده است بکار رفته. سری اول امتحانات مقدماتی بوده و نظر باینکه دانه ها کاملا تصفیه نشده‌بوده‌اند دقیق نیست .

عموما برای‌هر سری آزمایش سه هزار تا چهار هزار دانه شمرده میشده‌است در آزمایشهای سری شش ۱۳۰۰۰ و در سری هفت ۱۷۰۰۰ دانه شمرده شده‌است غلظت به نسبت های ۱ تا ۱۲۵ و دما از ۹ - تا ۶۰ درجه سانتیگراد تغییر داده شده با وجود شرائط کاملا متفاوت آزمایش نتایج حاصل برای عدد N در تمام‌حالات متوافق است .

حصول نتایج متوافق با وجود شرائط مختلف آزمایش وهمچنین صحت قانون تراز های با رو متری در باره ذرات صحت فرض حرکت مولکولی را نشان میدهد

۴۸ — حرکت براونی و قانون انشتین — دلیل قاطع دیگر بر صحت فرض حرکت براونی توافق نتیجه حاصل از محاسبه و سنجش تغییر مکان یك ذره است که در نتیجه حرکت براونی در مدت معینی روی میدهد

انشتین (۱۶ م) واسمولوکوفسکی (۴۳ م) Smoluckowski هر یك جداگانه تغییر مکان ذرات را بروش نظری مطالعه کرده و نتایج مشابه بدست آورده‌اند نتایج حاصل از آزمایشهای پررن با نظریه انشتین کاملا متوافق وصحت فرض بنیادی حرکت مولکولی را بطرز قابل توجهی ثابت میکنند .

بطوریکه قبلا متذکر شدیم ذراتیکه در مایعی پرا کنده اند در اثر نیروی

جدول ۹ ــ خلاصه نتایج آزمایشهای پررن برای تعیین N

دماو غلظت	نوع محلول براونی	$V.10^{15}$	D—d	$\frac{N}{10^{23}}$
دمای معمولی ۲۰تا۲۴ درجه غلظت نزدیک به غلظت آب در ۲۰ درجه ۰ر۱	۱ـ گوت (امتحان مقدماتی)	۱۳	۰/۲۵تا۰/۳۵	۵تا۷
	۲ـ دانه‌های طبیعی مشابه	۱۰۰	۰ر۳	۶ر۵
	۳ ـ دانه‌های طبیعی با دانسیته کمتر	۱۱۵	۰ر۲۱	۷ر۵
	۴ـ دانه های مشابه	۳۷۰	۰ر۲۱	۷ر۲
	۵ـ ماستیک محلول در الکل	۶۱۰	۰ر۰۶۳	۷
	۶ـ دانه های طبیعی گوت	۴۰	۰ر۲۰۷	۷
	۷ـ گوت محلول در الکل	۲۰۶	۰ر۱۹۶۷	۶ر۸
γ = ۱۲۵ × ۰/۰۱	۸ـ دانه‌های مشابه در گلیسیرین با ۱۰٪ آب	۲۴۲	−۰ر۰۳۴۴	۷ر۲
t = −۹	۹ ـ دانه های مشابه در آب با تاخیر در انجماد	۲۲۵	۰ر۱۹۶	۷ر۱
t = +۵۸ $\gamma = \frac{1}{2}$ × ۰ر۰۱	۱۰ ـ همان دانه ها در آب گرم	۲۲۵	۰ر۲۱	۷ر۲

حاصل از برخورد های مولکولهای مایع بحرکت در میآیند نیروئی که مانع این حرکت است نیروی حاصل از غلظت مایع است در نتیجه تاثیر این دو نیرو ذره از این طرف بآن طرف رانده میشود ٠ میتوان حرکت ذره را تحت تاثیر نیروهای وارد بر آن مطالعه نمود ازطرف دیگر چون حرکت ذره رادرمیکروسکوپ تعقیب کرده و در فواصل زمانی معینی مکان ذره را بوسیله اطاق روشن میکروسکوپ نشان کنیم میتوان تغییر مکان را در مدت معینی اندازه گرفت .

در واقع در فاصله دو رویت متوالی ذره یك خط منکسر و غیرمنظم میپیماید ولی از لحاظ امکان عمل سنجش و سهولت میتوان خط مستقیمی که مکان ذره را دردو لحظه رویت بیکدیگر وصل میکند معرف حرکت ذره در طی مدت مذکور دانست این قطعه خط را تغییر مکان ذره در مدت منظور گویند .

چنانچه حرکت ذره کاملا غیر منظم و بنحوی باشد که برای مولکولها فرض شده است اگر تغییر مکانهای ذره های مشابه راطی زمان θ روی امتدادی مانند ox که در آن امتداد ذرات تحت تاثیر نیروی مشخصی قرار نداشته باشند تصویر کنیم (مثلا امتداد افقی درشرایط معمولی رویت) باید این تصاویر بر طبق قوانین کلاسیك در حول مقدار صفر توزیع شده باشد ٠ ولی چنانچه حرکت غیر منظم باشد مربع متوسط تغییر مکان Δ^2 بـه نسبت افـزایش دمـا بزرك میشو د و خـارج قسمت $\frac{\Delta^2}{\theta}$ برای دانه هائی که اندازه آنها مشابه است ثابت است

همچنین چنانچه حرکت کاملا غیر منظم است باید بنا به قانون انشتین پراش

دانه های متفرق در محلول تابع قانون پراش مولکولهای یك محلول بوده و رابطه $D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\theta}$ (فورمول ۱۱۲) صادق باشد .

فرض کنیم ذرات بطرز یکنواخت درتمام مایع توزیع نشده و میزان تمرکز آنها در امتداد x بطوریکنواخت تغییر میکند یا بعبارت دیگر در امتداد x پدیده پراش تدریجی بظهور میرسد میتوان در موقعیکه رژیم دائمی بر قرار شد ضریب D پراش را حساب کرد .

برای سهولت فرض کنیم که تغییر مکان نقطدر امتداد ox صورت میگیرد و تمام ذرات در مدت زمان θ همه دارای تغییر مکانی مساوی Δ هستند

اگر n_1 و n_2 میزان تمرکز در دو مقطع S_1 و S_2 از استوانه ای باشد که مولد آن موازی ox است و فاصله $S_2 S_1$ برابر است با Δ^2 میزان تغییر تمرکز برای مقطع میانه مساوی $\frac{n_1 - n_2}{\Delta}$ خواهد بود

بنا به تعریف ضریب پراش D (رابطه ۵۷ ب) در زمان θ از سطح S از طرف S_1 به S_2 به اندازه $D\frac{n_1 - n_2}{\Delta} S\theta$ دانه عبور خواهد کرد ازطرف دیگر میتوان گفت همانقدر که از S_1 بطرف S_2 میرود همان عده هم از S_2 به S_1 خواهد رفت بنابراین عده دانه هائیکه از S_1 بطرف S_2 میروند معادل نصف عده دانه هائی است که در استوانه و در طرف S_1 بقاعده S و ارتفاع Δ موجود است . این

عده برابر است با $1/2 . n_1 S\Delta$ همچنین آن عده که از طرف S_2 به S_1 حرکت کرده و از S عبور میکنند برابرند با $1/2 . n_2 S\Delta$ پس بطور کلی باندازه $1/2 . (n_1 - n_2) S\Delta$ دانه از سطح عبور میکنند چنانچه این مقدار را با نتیجه حاصل از فورمول فوق الذکر مقایسه کنیم داریم

$$1/2 . (n_1 - n_2) \Delta S = D \frac{n_1 - n_2}{\Delta} \theta S$$

$$D = \frac{\Delta^2}{2\theta} \qquad 111$$

ضریب D به غلظت مایع بستگی دارد . دانه هائیکه در استوانه فوق الذکر محتوی هستند در نتیجه فشار تراوشی (P. osmotic) من حیث المجموع تحت تاثیر نیروی کشش موازی با ox میباشند چنانچه P_1 و P_2 مقادیر فشار تراوشی در سطوح S_1 و S_2 باشد نیروی کلی که روی دانه های داخلی تاثیر میکند مساوی $F = S (P_1 - P_2)$ است چون فرض کردیم میتوان قوانین گازهای کامل و قضیه یکی پاری را بکار بردبا استفاده ازقضیه وانتهوف میتوان بجای P_1 و P_2 مقادیری که از رابطه $P = n \frac{R}{N} T$ نتیجه میشود بکار برد

$$F = \frac{RTS}{N} (n_1 - n_2) \qquad 112$$

چون تغییر میزان تمرکز در امتداد ox یکنواخت فرض شده بجای $n_1 - n_2$ میتوان نوشت $\Delta \frac{dn}{dx}$ و رابطه بشکل ذیل در میآید

$$F = -\frac{SRT}{N} \cdot \frac{dn}{dx} \Delta \qquad ۱۱۳$$

اگر بخواهیم نیروی مربوط به یك ذره را در نظر گیریم کافی است F را
بر عده تمام ذره ها که $nS\Delta$ است تقسیم کنیم

$$f = -\frac{RT}{N} \cdot \frac{۱}{n} \cdot \frac{dn}{dx} \qquad ۱۱٤$$

مطالعه حرکت گلوله کوچکی که در یك مایع با غلظت و تحت تاثیر نیروی
ثابتی قرار دارد نشان میدهد که گلوله رژیم دائمی اتخاذ نموده و سرعت V آن
متناسب با نیروی موثر است و بوسیله رابطه ای مانند فورمول ۱۱۵ نمایش
داده میشود

$$f = Kv \qquad ۱۱۵$$

از رابطه های ۱۱٤ و ۱۱۵ نتیجه میشود

$$Kv = -\frac{RT}{N} \frac{۱}{n} \frac{dn}{dx} \qquad ۱۱٦$$

چون این رابطه را با رابطه $V_۱ = -\frac{D}{n_۱} \frac{dn_۱}{dz}$ (فورمول ۵۹) مقایسه
کنیم نتیجه میشود

$$D = \frac{RT}{NK} \qquad ۱۱۷$$

یك حالت خصوصی مهم موقعی است که بتوانیم گلوله کوچك را بیك کره

که شعاع a آن از شعاع مولکولهای مایع خیلی بزرگتر باشد تشبیه کنیم . استوکس ثابت کرده که در چنین حالتی میتوان K را بوسیله معادلات عمومی هیدرودینامیك بدست آورد نتیجه محاسبه رابطه $K = 6\pi\Upsilon a$ را بدست میدهد که در آن Υ ضریب اصطکاك داخلی یا ضریب غلظت مایع است چون بجای K این مقدار را بگذاریم رابطه ۱۱۸ بدست میآید

$$D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi\Upsilon a} \qquad 118$$

از مقایسه مقدار اخیر D با مقدار $D = \frac{\Delta^2}{2\theta}$ فورمول انشتین نتیجه میشود

$$\Delta^2 = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\Upsilon a}\theta \qquad 119$$

۴۹ — **قانون حرکت** - میتوان رابطه ۱۱۹ را بطریق ذیل نیز بدست آورد این طریقه روش ساده ایست که لانژوان (Langevin ۳۰ م) برای بیان قانون انشتین بیان نموده است فرض کنیم X نیروی حاصل از ضربه های مولکولی در امتداد x باشد ، بنابقانون استکس نیروی حاصل از تاثیر اصطکاك $f = -6\pi\Upsilon a v$ است که تصویر آن روی امتداد x مساوی $-K\frac{dx}{dt}$ است

قانون حرکت عبارتست از

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -K\frac{dx}{dt} + X \qquad 120$$

بطوریکه درمواقع دیگر نیز متذکر شدیم چون حرکت غیر منظم است مقدار

$\ddot{x}$ بطور متوسط صفر خواهد بود لذا باید رابطه ۱۲۰ را طوری تنظیم کرد که با مقادیر مربع x سروکار داشته باشیم. رابطه را در x ضرب میکنیم

$$mx\frac{d^2x}{dt^2} = -Kx\frac{dx}{dt} + xX$$

با توجه باینکه

$$x\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

و

$$x\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d(x^2)}{dt}$$

و بدلیلی که گفته شد برای عده زیادی تغییر مکان مقدار x و بالنتیجه Xx صفر است و رابطه ۱۲۰ بشکل ذیل در میآید

$$m\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = -\frac{K}{2}\frac{d(x^2)}{dt^2} \qquad ۱۲۱$$

میتوان در اولین تقریب قانون گازهای کامل را بکار برد . در فصل سوم دیدیم که انرژی متوسط مولکولی در یک امتداد یک سوم انرژی متوسط مولکولی $\frac{mC^2}{2}$ است پس میتوان بجای $m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ مساویش $\frac{1}{3}\frac{mC^2}{2}$ را بکاربرد وچون بجای انرژی سینتیك $\frac{3}{2}\frac{R}{N}T$ را بکار بریم رابطه بشکل ذیل نوشته میشود

$$\frac{m}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \frac{RT}{N} = \frac{K}{2}\frac{d(x^2)}{dt} \qquad ۱۲۲$$

برای سهولت محاسبه مینویسیم

$$\frac{d(x^2)}{dt} = z \qquad ۱۲۳$$

۱۲٤ $$\frac{m}{۲}\frac{dz}{dt} = \frac{RT}{N} - \frac{K}{۲}z$$

۱۲۵ $$\frac{dz}{z-\frac{۲RT}{NK}} = -\frac{K}{m}dt$$

چون برای z از صفر تا z و برای t از صفر تا t انتگرال بگیریم

$$\left\{ Log.(z-\frac{۲RT}{NK}) \right\}_{o}^{z} = \left(-\frac{K}{m}t \right)_{o}^{t}$$

$$Log.\left(z-\frac{۲RT}{NK}\right) - Log.\left(-\frac{۲RT}{NK}\right) = -\frac{K}{m}t$$

$$\frac{z-\frac{۲RT}{NK}}{-۲RT/NK} = e^{\frac{-K}{m}t}$$

۱۲٦ $$z = \frac{۲RT}{NK}\left(۱-e^{\frac{-K}{m}t}\right)$$

برای فواصل زمانی محدود (در حدود $۱۰^{-۵}$ ثانیه) جمله $e^{\frac{-K}{m}t}$ خیلی کوچك و غیر قابل ملاحظه است (ضریب $\frac{K}{m}$ در حدود ٤×۱۰^{٦} است) چنانچه در رابطه ۱۲۳ بجای dx و dt مقادیر محدود δx و δt را بکار بریم و از جمله $e^{\frac{-K}{m}t}$ صرف نظر کنیم نتیجه میشود

$$z = \frac{\delta x^{۲}}{\delta t} = \frac{۲RT}{NK}$$

$$\frac{\delta x^{2}}{\delta t} = \frac{2RT}{NK} = \frac{2RT}{6N\pi\eta a} = \frac{RT}{3\pi N\eta a}$$

و یاچون برای سهولت تحریر δx و δt را به Δ و θ نمایش دهیم رابطه انشتین بدست میاید

رابطه اخیر شامل یکعده عوامل و ضرائب از قبیل دمای مطلق T و عـدد آووگادرو N وشعاع a ذرات وضریب اصطکاک داخلی η میباشد بنا براین باسنجش تغییر مکان Δ در زمان معینی میتوان هریك از مقـادیر η و a و N را حساب کرده و نتایج حاصل از سنجش مستقیم این مقادیر رابا نتایج حـاصل از محـاسبات دیگر مقایسه نمود

فورمول انشتین برای حرکت براونی دورانی - انشتین باضافه رابطه ۱۱۹ که برای حرکت براونی انتقالی داده است رابطه دیگری برای حرکت براونی دورانی بدست آورده در اینجا فقط بذکر فورمول قناعت میکنیم

$$A^{2} = \frac{RT}{N}\,\frac{\theta}{4\pi a^{3}\eta} \qquad ۱۲۷$$

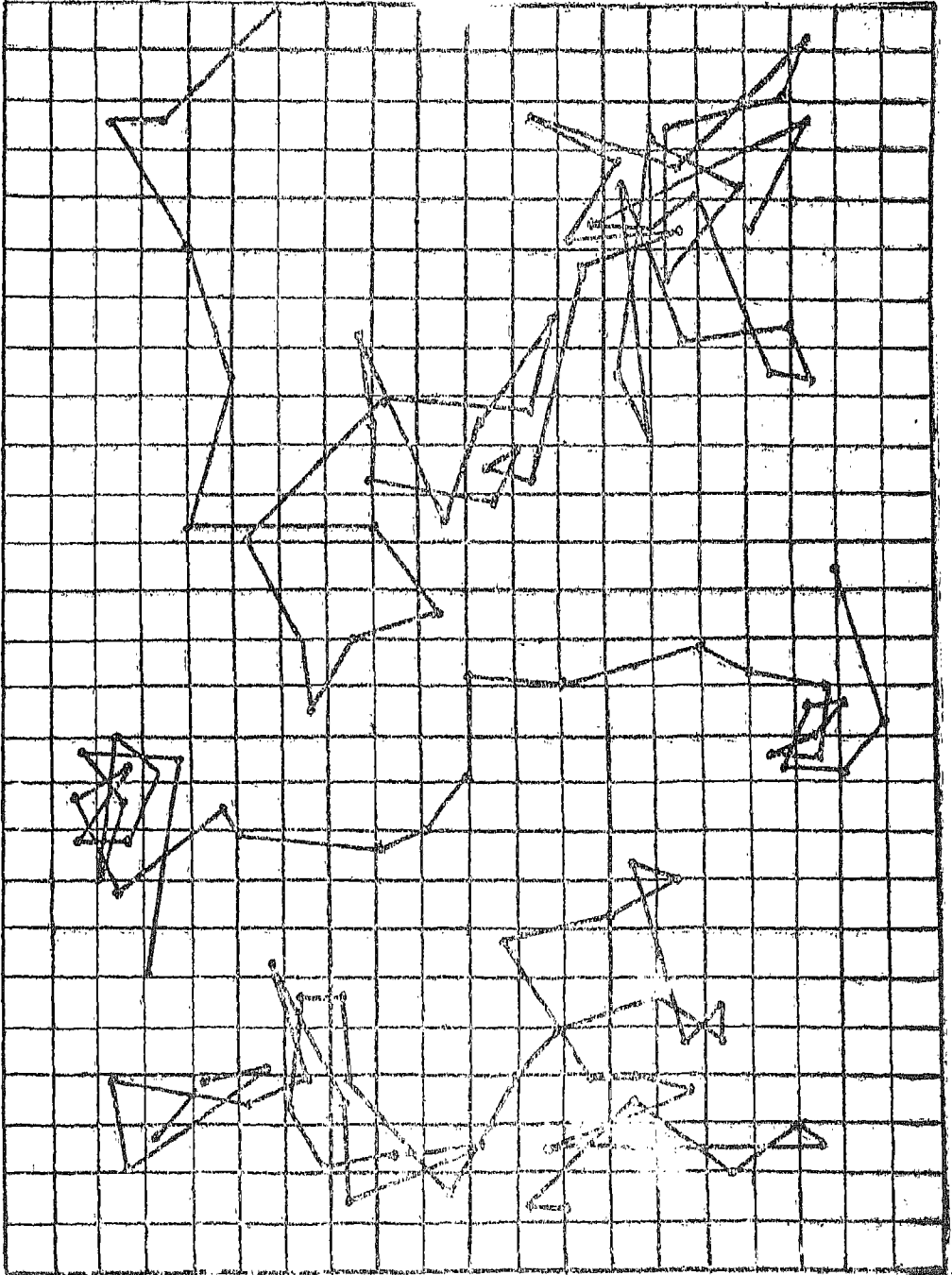
در فورمول A^{2} معرف مربع متوسط همه زاویه چرخش درحول یك محور در زمان θ است

(زمانهای θ مورد آزمایش باید بقدر کافی کوچك باشد که زاویه از چند درجه تجاوز نکند)

۵۰ـ اثبات غیر منظم بودن حرکات و تبعیت آنها از قانون عمومی اتفاقات

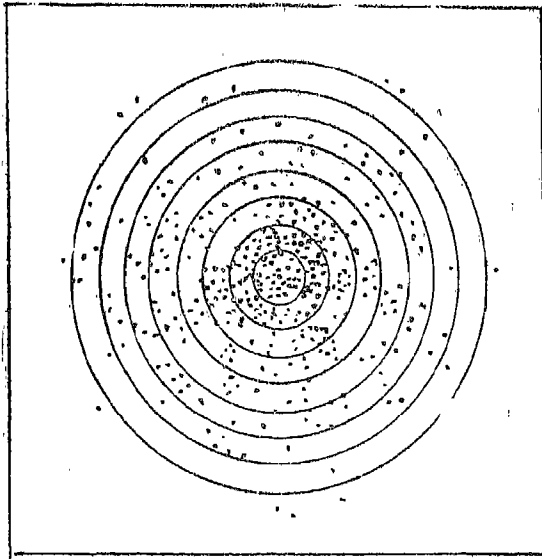
پررن حرکت یك ذره را در میدان میکروسکپ تعقیب کرده و بوسیله اطاق روشن میکروسکپ مکان آنرا در لحظات مختلف روی کاغذ میلیمتری یادداشت نموده‌است شکل ۲۲ شامل سه نقشه مربوط بحرکت یك ذره ماستیك بشعاع ۵۳ر۰ میکرون است مکان ذره سی ثانیه بسی ثانیه یادداشت شده و تصاویر افقی خطی که این دو نقطه را بیکدیگر متصل میکند رسم شده‌است روی نقشه هر ۱٦ تقسیم معرف ۵۰ میکرون است شك نیست اگر بجای اینکه ۳۰ ثانیه به ۳۰ ثانیه مکان ذره را یادداشت کنیم ممکن باشد در زمانهای خیلی کوتاه تر مثلا ثانیه به ثانیه این عمل را انجام دهیم هر یك از خطوط مستقیم نقشه ۲۲ خود به یك خط منکسر که شامل ۳۰ خط مستقیم است تبدیل میشود بدینطریق غیر منظم بودن حرکت بنحویکه مبنای فرض حرکت مولکولی است بخوبی مجسم است .

همچنین اگر حقیقتا حرکت کاملا غیر منظم است باید این تصاویر کل در حول مقدار متوسط صفر و بر طبق قانون عمومی اتفاقات توزیع شده باشند بنا بر این چون تغییر مکانهای افقی مشاهده‌شده را در امتداد خود حرکت دهیم بطوریکه همه دارای مبداء مشترکی شوند نقاط انتهای این بردار ها در حول مبداء مذکور باید همانطور توزیع شوند که نقاط اصابت گلوله دراطراف نقطه مرکزی هدف توزیع میشوند . شکل ۲۳ معرف نتیجه ۵۰۰ سنجش است که پررن روی دانه های بشعاع

شکل ۲۲

۰٫۳۶۷ میکرون در فواصل ۳۰ ثانیه به ۳۰ ثانیه انجام داده است

مربع متوسط تغییر مکانها

$\Delta = ۶۱٫۶ \times ۱۰^{-۸}$

میباشد دوایری که روی شکل رسم شده دارای شعاعهای متوالی $\frac{\Delta}{۴}$ ، $۲\frac{\Delta}{۴}$ ، $۳\frac{\Delta}{۴}$ .... میباشد چنانچه عده نقاطیرا که بر طبق قانون عمومی اتفاقات درهریك از دوائر باید قرار گیرند حساب

شکل ۲۳

کنیم برای هشت دائره اول اعداد ذیل را بدست میاوریم

۳۲ ۸۳ ۱۰۷ ۱۰۵ ۷۵ ۵۰ ۲۷ ۱۴

مقادیری که بوسیله سنجش های فوق الذکر بدست آمده عبارتند از

۳۴ ۷۸ ۱۰۶ ۱۰۳ ۷۵ ۴۹ ۳۰ ۱۷

توافق نتائج فوق العاده قابل توجه است و دلیل قاطعی برصحت فرض غیر منظم بودن حرکتها میباشد

۵۱ — حرکت براونی انتقالی · برای اینکه فورمول انشتن

$\frac{\Delta^2}{\theta} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi a \Upsilon}$ را با تجربه ثابت کنیم کافی است بوسیله فورمول

$$N = \frac{\theta}{\Delta^2} \frac{RT}{3a\pi\Upsilon}$$

که‌ازرابطه‌فوق نتیجه میشود مقدار N را برای محلول های براونی‌مختلف با سنجش مقادیر Δ^2 و Υ و a برای هر محلولی تعیین کنیم اگر چنانچه مقادیر N که بدین طریق بدست میآید همه مساوی و همان عددی است که قبلا تعیین شده صحت فورمول و بالنتیجه صحت فرضها ئیکه فورمول بر آن مبتنی است ثابت خواهد شد .

دراین‌زمینه‌هفت‌سری آزمایش بوسیله پرن و یا تحت‌نظراو در شرایط کاملا مختلف و با دانه های مختلف انجام گرفته است در جدول ۱۰ نتیجه این آزمایشها درج شده است بطوریکه ملاحظه میشود با وجود آنکه دانه هائی بکار رفته که توده آنها تا نسبت ۱۵۰۰۰ متفاوت است و با غلظت هائیکه بنسبت یك تا ۱۲۵ تغییر کرده و با وجود بکار بردن‌مایع‌های‌مختلف برای تشکیل محلول‌براونی باز برای N اعدادی کاملا نزدیك به 7×10^{23} بدست آمده است این توافق دلیل قاطعی بر صحت فورمول انشتن و صحت اصول تئوری سینتیاك میباشد

۵۲ ــ حرکت براونی دورانی ، اثبات تجربی فورمول ۱۲۷ چه از لحاظ اخذ نتایج مشابه از اثبات فورمول ۱۱۹ و چه از لحاظ اثبات قضیه یکی یاری انرژی فوق‌العاده‌مهم است . متاسفانه انجام آزمایشهای دقیق در این باب فوق‌العاده مشکل است چه از طرفی باید در سنجش بزوایای کوچك قناعت کرد و از طرفی

جدول ۱۰ ـ خلاصه آزمایش های پررن برای اثبات قانون انشتین

نوع محلول براونی	$\eta \cdot$ ۱۰۰	شعاع دانه‌ها	توده $m \cdot 10^{15}$	عده تغییر مکان‌هائی که منظور شده	$\frac{N}{10^{22}}$
۱ ـ دانه های گوت	۱	۰/۵۰ میکرون	۶۰۰	۲۰۰	۸۰
۲ ـ دانه های مشابه	۱	۰٫۲۱۲ «	۴۸	۹۰۰	۶۹٫۵
۳ ـ همان دانه ها در آب قند ۰/۰۳۵	۵	۰٫۲۱۲ «	۴۸	۴۰۰	۵۵
۴ ـ دانه های ماستیك	۱	۰٫۵۲ «	۶۵۰	۱۰۰	۷۲٫۵
۵ ـ دانه های بزرك ماستیك در محلول ۰/۰۲۷ اوره	۱٫۳	۵٫۵ «	۷۵۰۰۰۰	۱۰۰	۷۸
۶ ـ دانه‌های گوت در گلیسرین ۰/۰۱۰ آب	۱۲۵	۰٫۳۸۵ «	۲۹۰	۱۰۰	۶۴
۷ ـ دانه‌های گوت کاملا مساوی	۱	۰٫۳۶۷ «	۲۴۶	۱۵۰۰	۶۸٫۸

برای یك ذره بقطر یك میکرون زمان چرخش هشت درجه در حدود صدم ثانیه است . پررن برای رفع اشکال دانه های بزرگی که قطر آنها در حدود دوازده میکرون است بکار برده و چون این قبیل دانه ها نظر به سنگینی در نزدیکی ته ظرف قرار میگیرند و مجاورت دیواره ممکن است در حرکت براونی آنها موثر باشد پررن دانسیته محلولی که این گلوبولرا در آن میانداخته اضافه کرده است گلوبول بطور عادی در وسط مایع قرار گیرد برای اینکار محلول ۰/۰۲۷ اوره Urée در

آب بکار برده است (سایر اجسام که بکار رفته به گلوبول مچسبیده وتولیداشکال مینموده است)بدین طریق حرکت دورانی یك گلوبول با قطر ۱،۳ میکرون راموزد سنجش قرار داده و با استفاده‌ازفورمول ۱۲۷ عدد $10^{23} \times$ ۶٫۵ را برای N بدست آورده است

توافق این عدد با وجود شرائط غیر دقیق سنجش بانتایج مشابه که برای N بدست آمده قابل توجه است

۵۳ ــ تعیین N با استفاده از قانون پراش . لئون بری لوئن Léon Brilluin براهنمائی پررن ضریب D را تعیین و با استفاده از قانون

پراش $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi \eta a}$ N را حساب کرده است

یك‌محلول‌براونی‌که مایع آن گلیسرین است در نظر گیریم که توزیع ذره ها در محلول ابتدا یکنواخت وعدد دانه ها درواحد حجم n است . فرض کنیم محلول براونی بیك جدار شیشه محدود باشد بطوریکه قبلا متذکر شدیم موقعیکه برحسب اتفاق یك ذره باین جدار نزدیك شود بجدار میچسبد بنا براین بتدریج که عدد n' ذرات که بدیواره میچسبد زیاد میشود عده دانه های موجود در مایع (در نتیجه پراش بطرف دیواره) کم میشود تغییرات n' نسبت بزمان وسیله تعیین ضریب پراش D است

بری لوئن در آزمایشهای خویش دانه های گوت بشعاع ۰٫۵۱٤ میکرون کاملا خشك شده بکار برده است کمال دقت برای اینکه توزیع ها در تمام محلول

یکنواخت باشد بکار رفته ($n = ۷٫۹ \times ۱۰^{۸}$) آزمایش در دمای ۳۸٫۷ درجه انجام گرفته است در چنین دمائی غلظت گلیسرین ۱۶۵ برابر آب ۲۰ درجه است روزی دو دفعه از دیواره‌ای که ذرات بان میچسبند عکس برداری میشده و عده دانه ها را روی کلیشه میشمرده اند شش سری آزمایش هر یک در مدت چند روز انجام گرفته است نتیجه محاسبه N عدد $۶٫۹ \times ۱۰^{۲۳}$ بدست آمده است .

مقادیر N که در نتیجه آزمایشهای پرن و همکارانش بدست آمده من حیث المجموع با یکدیگر متوافقند ولی از مقادیر حاصل بوسیله آزمایشهای دقیق دیگری که بعدا بعمل آمده کمی بزرگترند ولی نباید این تفاوت را دلیل بر نقص تئوری دانست بلکه علت عمده در نتیجه اشکال آزمایشها و بالاخص اشکال تعیین دقیق شعاع دانه ها است

۵۴ — روش های دیگری که برای تعیین عدد N بکار رفته است .

آزمایشهای پرن که بوضع قابل توجهی صحت فرضیه مولکولی را ثابت نمود راه را برای تحقیقات مفصل نظری و عملی باز کرد بطوریکه تا این اواخر عدد N را به هشتاد وچهار طریقه مختلف تعیین کرده اند تشریح کامل این آزمایشها که اغلب مربوط به پدیده های مختلف فیزیکی است مستلزم تحریر فصول متعدد ومفصل است ویرگو Virgo شرحی راجع به ۸۰ روش که برای تعیین N بکار رفته بیان نموده است طالبین را به مطالعه این مقاله (۴۶ م) و سایر مقالاتیکه بوسیله آزمایش کنندگان منتشر شده مراجعه میدهیم در اینجا فقط ضمن جدول ۱۱ نتیجه

چند آزمایش ذکر میشود

جدول ۱۱ ـ نتایج حاصل از آزمایشهای مختلف برای تعیین N

پدیده مورد آزمایش	N
ضریب اصطکاک داخلی ارگون ومعادله واندروالز	$۶٫۲ \times ۱۰^{۲۳}$
حرکت براونی در آب	۶٫۰۸ «
حرکت براونی در گاز	۶٫۰۳ «
اوپالسانس در حالت بحرانی	۶٫۰ «
پراش نور بوسیله گازها	۶٫۵ «
تشعشع اجسام سیاه	۶٫۰۵ «
بار اشعه آلفا	۶٫۰ «
حجم هلیوم حاصل از ذرات آلفا	۶٫۵ «
بار الکتریکی ذرات الکتریزه	۶٫۰۶ «

فصل یازدهم

گرمای ویژه اجسام

۵۵ ـ مطالعه گرمای ویژه اجسام از دو لحاظ حائز اهمیت است

۱ ـ هر موقع که بخواهیم با دانستن تغییرات دمای جسمی مقدار گرمائیرا که برای این تغییر دمامصرف شده تعیین کنیم و یا با داشتن گرمای متبادله‌تغییرات دما را بدست آریم لازم است گرمای ویژه جسم مورد مطالعه را داشته باشیم

۲ ـ چون گرمای ویژه با تغییر دما تغییر میکند و این تغییر با تغییر ا نرژی مولکول و همچنین تغییر حالت الکترونی آن‌بستگی دارد مطالعه تغییرات گرمای ویژه با تغییر دما و مقایسه‌نتایج‌حاصل از محاسبه با نتایج‌حاصل‌از آزمایش‌وسیله‌ای برای تحقیق خصائص مولکولها میباشد

۵۶ ـ نظر باینکه مطالعه این فصل مستلزم داشتن اطلاعات مختصری‌راجع به اصطلاحات‌مقدماتی تئوری کوآنتا است برای‌اینکه دنباله مطلب غیر مفهوم‌نباشد

بذکر چند جمله در باب طریقه نام گذاری لایه های مختلف الکترونی و تعریف چند عدد کوآنتائی بنا به اصطلاحات تئوری کلاسیك میپردازیم

هر اتم از یك هسته مرکزی تشکیل شده و دور هسته مرکزی یك یا چند الکترون دور میزند الکترونها درلایه‌های مختلف قرار گرفته‌اند ۰ عده الکترونهای هر لایحه محدود و تابع شرایط کوآنتا میباشد ومسیر هر یك‌از الکترونها باشرایط و قوانین تئوری کوآنتا تعیین میشود

بهر الکترون یك یا چند عدد موسوم به عدد کوآنتائی نسبت‌میدهندهر یك از این اعداد ممکن است در نتیجه عوامل خارجی مانند بر خورد یك اتم به اتـم دیگر بر خورد یك ذره آلفا یا بتا باتم ۰۰۰۰ تغییر کند در چنین‌حالتی‌الکترون از مسیر اولیه خود خارج شده و روی مسیر دیگری قرار میگیرد گویندالکترون از حالت عادی یا بنیادی خارج شده و در حالت برانگیخته قرار گرفته است

مقدار انرژی که الکترون‌درهر یك‌از این حالتها دارا است یکسان نیست بنابر این‌میتوان‌بسته به مقادیر انرژی‌که الکترونهـا دارا هستند آنها را به طبقاتی تقسیم نمود هر طبقه دارای مقدار مشخصی انرژی است ۰ مقـادیر مختلف انرژی مربوط به هر حالتی را یك تراز انرژی گویند ۰ حالت اصلی یا بنیادی الـکترون پائین ترین تراز را تشکیل میدهد ۰

کوآنتم اصلی ۰ از جمله اعداد کوآنتائی کوآنتم اصـلی است کـه عموما آنرا بحرف n نمایش میدهند عدد n میتواند یکی از مقادیر ۱و۲و۳و۴ و ۰۰۰۰۰۰ را دارا باشد

هر الکترون در موقع حرکت در مسیر خود دارای مقداری انرژی است اگر مجموع انرژیهائیرا که الکترون در موقع حرکت درمسیر خوددارا است انرژی کلی الکترون نامیم همیشه مابین انرژی کلی و کوآنتم اصلی n رابطه‌ائی است مشخص و به ازای مقادیر مختلف n میتوان مقادیر مختلف انرژی کلی الکترون را در نظر گرفت •

برای n=۱ الکترون‌درپائین ترین تراز انرژی واقعست گویند الکترون در لایه K قرار دارد • الکترونهائیکه مقادیر کو آنتم‌اصلی آنها ۲و۳و٤۰۰۰۰۰۰ است تشکیل لایه های MوN ۰۰۰ را میدهند •

هریك از لایه های KوLوM ممکن است ازدویاچندطبقه دیگر تشکیل شده باشند • برای تمیز دادن این‌قسم لایه ها بهر الکترون یك عدد کوآنتائی دیگر l نسبت میدهند. عدد l متناسب است با گشت‌آور جنبشی که الکترون‌در چرخش خود در حول هسته مرکزی دارا است •

عدد l یکی از مقادیر ۰و۱و۲و۳و٤ ۰۰۰۰۰۰ را دارا است و همیشه از n کوچکتر است باین طریق تقسیم هریك ازترازهای‌الکترونی به ترازهای فرعی بطریق ذیل انجام میگیرد

در لایه K که کوآنتم اصلی الکترونها n=۱است l میتواند فقط‌دارای‌یك مقدار صفر باشد بنا بر این الکترونها فقط یکدسته میتوانند تشکیل دهند

در لایه L که الکترونها دارای‌کوآنتم اصلی n=۲ میباشند l میتواند دو مقدارصفرو یك رادارا باشد بنا براین‌الکترونهای این لایه‌بدو دسته‌تقسیم‌میشوند

که آنها را با حرف L_0 و L_1 نمایش میدهند

در لایه M که الکترونها دارای کوآنتم اصلی $n=3$ میباشند l میتواند مقادیر صفر و یک و دو را دارا شود بنا براین الکترونها بسه دسته M_0 و M_1 و M_2 تقسیم میشوند، بعلاوه حرکت دورانی دور هسته مرکزی ممکن است الکترونها دارای یك حرکت دورانی دور یکی از قطرهای خودشان هم باشند برای مداخله دادن گشت آورجنبشی حاصل از این دوران محوری یك عدد کوآنتائی دیگر s که آنرا پره (spin) نامیم در نظر میگیرند

در این قسمت که مورد مطالعه ما است میتوان مقدار s را $\frac{1}{2}$ فرض نمود

در بعضی مواقع لازم میشود دو بردار l و s را ترکیب کرد . به ازای هر یك از مقادیر l یك عدد کوآنتائی J موسوم به کوآنتم داخلی خواهیم داشت J ممکن است دارای یکی از دو مقدار $J=l\pm\frac{1}{2}$ باشد بااین طریق لایه منظور باز بدو لایه‌فرعی دیگر تقسیم میشود . برای یك لایه $J=l+\frac{1}{2}$ و برای‌لایه‌دیگر $J=l-\frac{1}{2}$ میباشد .

الکترونهائیکه برای آنها l مساوی ۰ و۱و۲و۳و...... است بترتیب با حرفهای s و p و d و f . . . مشخص میشوند بااین‌طریق با فورمولهای‌ساده‌ممکن است ساختمان الکترونی اتمهای مختلف را نمایش داد . مثلا ساختمان الکترونی اتم سدیوم را میتوان بوسیله عبارت $1s^2.2s^2.2p^6.3s$ بیان کرد

ضرایب عددی معرف کوآنتم اصلی n ونماینده ها معرف عده الکترونها میباشند باین‌طریق‌عبارت فوق میرساند که‌ساختمان الکترونی‌سدیم‌وعده‌الکترونهای آن بقرار زیر است

۲ الکترون که برای آنها	$n=۱$	$l=o$	در لایه K
۲ « « «	$n=۲$	$l=o$	« M
٦ « » «	$n=۲$	$l=۱$	« M
۱ « « «	$n=۳$	$l=o$	« N

اقسام مختلف ترکیب ه بردارهای s و l بنا بوضع مختلف‌ذرات‌ممکن است بچند طریق متفاوت ترکیب شوندبرد بعضی مواقع بردار هـای l مربوط بـه الکترونهای مختلف را از طرفی و بردار های s را از طرف دیگر ترکیب کـرده سپس دوبراینده حاصل L و S را برای تشکیل کوآنتم‌داخلی J ترکیب‌میکنند در این حالت ترکیب را عادی گویند

چون مقادیر مختلف l از اعداد صحاح تشکیل شده‌اند L که مجموع آنهااست نیزعددی‌است صحیح ، اگرعده الکترونهاجفت‌باشد S نیزعددی‌است‌صحیح (S مجموع‌یك‌عده‌نمونه هائی‌است‌که مقدار عددی هریك $\frac{۱}{۲}$ است) واگر فرد باشد S مساوی عددی صحیح باضافه $\frac{۱}{۲}$ است ،

در بعضی مواقع لازم میشود که l و s هر الکترونرابدوا با یکـدیگر

ترکیب کرده برآیندحاصل که بردار J هرالکترونرا تشکیل میدهد بدست آورده سپس بر آیند مربوط به تمام بردار های J الکترونهای مختلف راتعیین کرد. در این حالت ترکیب راغیرعادی گویند. مابین این دوحالت حالتهای میانه دیگری موجود است که ذکرش در اینجا لزومی ندارد . لایه های فرعی الکترونها نیز مانند الکترونها نامگذاری میشوند و برای تمیز آنها را با حروف مشابه و بزرگ مینویسند یعنی لایه‌هائیکه برای آنها L مساوی ۱ و ۲ و ۳ و ٤ ..... میباشد بحروف S و P و D و F ... وغیره نامیده میشوند

بسته به مقدار S هر یك از این لایه ها ممکن است شامل یك یا چند دسته فرعی باشند اگر S مساوی $\frac{1}{2}$ باشد کوآنتم داخلی $J = L \pm \frac{1}{2}$ بنابر این دو دسته فرعی موجود است که آنها را دوتائی (doublet) گویند برای تشخیص آنهادر بالا سمت چپ حرفیکه معرف لایه‌است عدد دو نوشته‌میشود ودرطرف راست و پائین حرف مقدار J رامینویسند مثلا دو تائیهای مختلف بطریق ذیل نوشته میشود

$$^{2}S_{\frac{1}{2}} \quad ^{2}P_{\frac{1}{2}} \quad ^{2}P_{\frac{3}{2}} \quad ^{2}D_{\frac{3}{2}} \quad ^{2}D_{\frac{5}{2}} \quad ^{2}F_{\frac{5}{2}} \quad ^{2}F_{\frac{7}{2}}$$

در جمله اول حرف S نشان میدهد که $L = 0$ پس $J = \pm \frac{1}{2}$ بنابر-

این دو طبقه با مقدار $J = -\frac{1}{2}$ و $J = +\frac{1}{2}$ موجود است .

جمله دوم حرف P نشان میدهد $L = 1$

جمله چهارم حرف D نشان میدهد $L=2$ $\frac{5}{2}$ یا $\frac{3}{2} = \frac{1}{2} \pm 2=J$

هر گاه $S=1$ باشد مقادیرمربوط J عبارتند از $L+1$ و L و $L-1$ بنابر این سه دسته فرعی موجود و جمله های سه تائی خواهیم داشت (جز برای $L=O$)

$^3S_1$ ^3Po $^3P_1$ $^3P_2$ $^3D_1$ $^3D_2$ $^3D_3$ $^3F_2$ $^3F_3$ $^3F_4$ ...

حرف P نشان میدهد که $L=1$ پس J مساوی است با ۰و۱و۲

" D " " $L=2$ " J " " ۱و۲و۳

اگر S دارای مقدار $\frac{3}{2}$ باشد جمله های چهار تائی ظاهر میشود

تبصره ۰ حرف S را برای دو کمیت بکار برده اند در یکی S معرف جمله ایست که در آن $L=O$ و دیگری S برآیند بردار های s مربوط به الکترونهای مختلف است نباید این دو را با یکدیگر اشتباه نمود

قواعدیکه برای نام گذاری اتم ها ذکر شد عموما برای نام گذاری مولکولها نیز بکار میروند برای تمیز دادن بعوض حروف لاتینی حروف یونانی مربوط را بکار میبرند مثلا بجای D حرف Δ بجای F حرف Φ ۰۰ ۰۰۰۰ را مینویسند

محاسبه گرمای ویژه گاز ها

۵۷ - برای اینکه دمای یك مولکولـگرم گاز یرا از T بـه $T+dT$ برسانیم بدون اینکه حجم آن تغییر کند بـاید مقداری انرژی U صرف کنیم ۰ گرمای ویژه حقیقی با گنج پایا در دمای T بنا به تعریف عبارت است از

$$C_v = \frac{dU}{dt}$$

برای تعیین گرمای ویژه باید رابطه بین انرژی مصرف شده و دما راپیداکرده و نسبت به دما مشتق بگیریم

در تمام فورمولهائیکه در این فصل ذکر میشود واحد توده یك مولکولگرم است و گرمای ویژه گرمای‌ویژه‌مولکولی است . برای‌سهولت تحریر در فورمولها از نوشتن J (معادل مکانیکی کالری) صرف نظر شده بنا براین گرمای ویژه ای که بدست میآید با واحد انرژی است برای تعیین گرمای ویژه متداولی (با واحد کالری) کافی است تمام مقادیر حاصل را بر J تقسیم کنیم .

۵۸ ــ نظریه کلاسیك . در نظریه کلاسیك انرژی U از سه قسمت تشکیل میشود

۱ ــ افزایش انرژی سینتیك مربوط به حرکت انتقالی مولکولها

۲ ــ « « « چرخشی (دورانی) مولکولها

۳ ــ « « « نوشی (ارتعاشی) اتمها

در این نظریه مولکولها سخت و غیر قابل تغییر و ارتعاشات اتمها متوافق فرض شده ولی در حقیقت چنین نیست و بطوریکه خواهیم دید این فرضها تنها در اولین تقریب و درحدود معینی‌ممکن است بکاررود ولی‌درحالت های‌کلی‌مخصوصا برای دما های خیلی زیاد باید نتایج حاصل تصحیح شوند

۵۹ — گرمای ویژه انتقالی . درفصل سوم دیدیم که انرژی سینتیك انتقالی مجموع مولکولهای یك مولکولگرم مساوی $\frac{۳}{۲}RT = ۱/۲.Mu^۲$ میباشد اگر از این رابطه نسبت به T مشتق گیریم گرمای ویژه انتقالی $C_t = ۳/۲R$ بدست میآید در این رابطه R پایای گازهای کامل است . بنا به تئوری کلاسیك مولکولهای یك اتمی فقط دارای انرژی سینتیك انتقالی هستند بنا بر این گرمای ویژه آنها در تمام درجات حرارت پایا و مساوی با $\frac{۳}{۲}R$ (ژول) که مساوی است با $۲٫۹۸ = \frac{۳R}{۲J}$ کالری

برای تعیین گرمای ویژه با فشار پایا میتوان فورمول مایر را بکار برد

$$C - c = \frac{R}{J} = ۱٫۹۸۷$$

$$C = c + \frac{R}{J} = \frac{۳}{۲}\frac{R}{J} + \frac{R}{J} = \frac{۵}{۲}\frac{R}{J} = ۴٫۹۶۷ \qquad ۱۲۷$$

گرمای ویژه مولکولی در فشار پایا برای یك مولکول یك اتمی پایا و مقدار آن ۴٫۹۶۸ کالری است (از بعد می بینیم که این فرض تا حرارتهای در حدود ۲۵۰۰ درجه صحیح است ولی برای درجات حرارت بالا تر باید تصحیح شود)

۶۰ — گرمای ویژه چرخشی . در یك مولکول یك اتمی چون تمام توده در حول هسته مرکزی قراردارد دوران مولکول دورمحوری که ازهسته میگذرد تولید انرژی نمیکند بهمین طریق دوران یك مولکول که اتمهای آن در امتداد

یك خط واقع باشد و چرخش دور این خط بعمل آید ۰ ولی چرخش دور یك محور عمود بر امتداد خط مذکور باعث ایجاد انرژی میشود که مقدار آن مساوی $\frac{1}{2} I\omega^2$ است در این رابطه I ممان‌اینرسی مولکول نسبت به محور دوران است و امگا سرعت زاویه‌ای چرخش میباشد

بر عکس انرژی انتقالی $\frac{3}{2} RT$ که تغییرات آن پیوسته است تغییرات انرژی چرخشی پیوسته نبوده و گشت آور جنبشی (Moment de quantité de mouvement) آن تابع شرایط کوآنتا است

یعنی تغییر آن بنسبت مضارب صحیح $\frac{h}{2\pi}$ صورت میگیرد $I\omega = n\frac{h}{2\pi}$ در این رابطه h پایای پلانك است که مقدار آن 6.55×10^{-27} میباشد و n معرف عدد کوآنتائی چرخشی است که فقط میتواند مقادیر ۱و۲و۳ ۰۰۰۰ را دارا باشد ۰

اگر بجای امگا مقدارش را که از رابطه $I\omega = n\frac{h}{2\pi}$ بدست میآید در فورمول انرژی گذاریم خواهیم داشت

$$F = \frac{1}{2} I\omega^2 = n^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I} \qquad 128$$

بنابه تئوری مکانیك جدید رابطه فوق بدلائلیکه ذکرش خارج از حدود این کتاب است تکمیل شده و بشکل

$$F = \frac{h^2}{8\pi^2 I} n(n+1) \qquad 129$$

در میآید ۰ این رابطه تغییرات متوالی امگا با F را بدست میدهد ولـی راجع به اینکه این تغییرات در چه شرایط و چه درجات حرارتـی بظهـور میرسد اطلاعی بدست نمیدهد ۰

بنا به فورمول بولتزمن عده مولکولهائی که در حالت i و دمای T دارای انرژی E_i میباشند عبارت است از

$$N_i = P_i \, e^{-\frac{E_i}{kT}} \qquad ۱۳۰$$

k پایای بولتزمن است که قبلا مقدار آنرا داده ایم ۰ P_i که‌بار آماری موسوم است (Poids statistique) برای یك مولكول دو اتمی ممکن‌است بوسیله رابطه ذیل حساب شود

$$P_i = (۲j + ۱)\,(۲s_۱ + ۱)\,(۲s_۲ + ۱) \qquad ۱۳۱$$

j و s معرف کوآنتم داخلی و پره (spin) میباشند

برای اکسیژن ـ ازت ـ هیدروژن ـ مقـادیر s به ترتیب مساوی ۰ و ۱ و $\frac{۱}{۲}$ است میتوان در اولین تقریب فورمول ساده $p = ۲n + ۱$ را بـکار بـرد اگر در رابطه ۱۳۰ بجای P و E مقادیر ۲n+۱ و F رابگذاریم خواهم داشت

$$N = (۲n+۱)\, e^{d} \qquad ۱۳۲$$

$$d = -\, n\,(n+۱)\, \frac{h^{۲}}{۸\pi I k T}$$

مقدار $\frac{h^2}{8\pi I k}$ با درجه حرارت T دارای یك درجه همگنی است و آنرا دمای کنشتی چرخشی نامندواغلب بوسیله حرف Θ نمایش داده میشود

در جدول ۱۲ مقادیر مماندینرسی و دمای کنشتی چرخشی با درجه حرارت مطاق برای مولکولهای دو اتمی که در محاسبات طرف احتیاجند ذکر شده است

نسبت عده مولکولهائیکه دارای انرژی E_i میباشند بتمام مولکولهای موجود عبارت است

$$\frac{N_i}{\Sigma N_i} = \frac{P_i\, e^{\frac{-E_i}{KT}}}{\Sigma P_i\, e^{\frac{-E_i}{KT}}} \qquad ۱۳۳$$

که در آن علامت Σ مربوط به تمام مولکولها که دارای انـرژی مشابـه با انرژی مفروضه‌اند میباشد

در جدول ۱۳ صدی چند مولکولهای موجود د ر ترازهای کوآنتیك مختلف نسبت به مقادیر $\frac{T}{\Theta}$ درج شده بطوریکه‌در این‌جدول‌مشاهده میشود برای دماهای کم قسمت عمده مولکولها درپائین ترین‌تراز کوآنتیك قرار دارند بتدریج که دما زیاد میشود مولکولها در تراز های کوآنتیك بالا تر قرار گرفته و برای $T = ۱۰۰\,\Theta$ قسمت عمده مولکولها در ترازهای کوآنتیك $n = ۴$ تا $n = ۱۰$ قرار دارند

مطالعه دو جدول ۱۲ و ۱۳ نشان میدهد برای اکسیژن که دمای کنشتی آن $\Theta = ۲$ است در حرارت $T = ۲۰۰K = -۷۳C$ الکترونها بتراز های کوآنتائی

رتبهٔ بیست هم رسیده اند در صورتیکه برای هیدروژن در این حرارت از رتبه سوم تجاوز نشده است

۶۱ ــ انرژی متوسط ـ بنا به آنچه ذکر شده عده مولکولهائیکه دارای انرژی E_i هستند مساویست با N_i وعده تمام مولکولهای موجوددر مولکولگرم عبارت است از

$$N = \Sigma N_i$$

کلیه انرژی موجود مساوی $E = \Sigma N_i E_i$ میباشد اگر این مقدار را برعده مولکولها قسمت کنیم انرژی متوسط هر مولکول بدست خواهد آمد

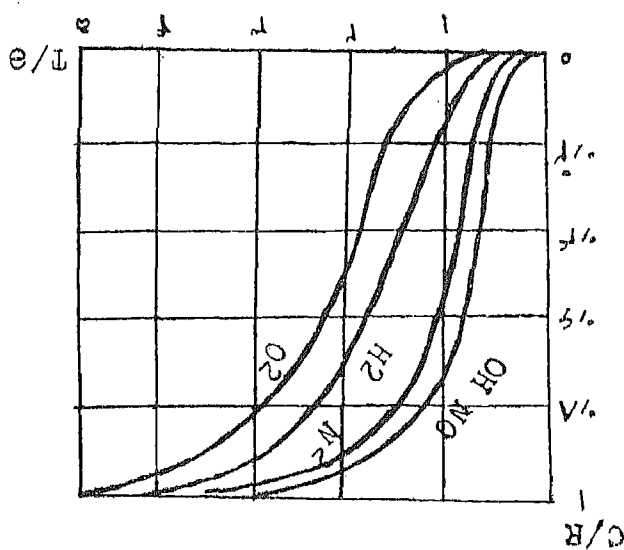
$$E = \frac{\Sigma N_i E_i}{\Sigma N_i} = \frac{\Sigma P_i E_i . e^{\frac{-E_i}{kT}}}{\Sigma P_i . e^{\frac{-E_i}{kT}}} \qquad ۱۳۴$$

برای یك مولکولگرم کافی است این عدد را در N (عــدد آوگادرو) ضرب کنیم ٠

۶۲ ــ گرمای ویژه چرخشی ٠ برای تعیین گرمای ویژه چرخشی کافی است که از رابطه ۱۳۴ نسبت به T مشتق بگیریم

$$C = \frac{T}{k^۲T^۲}\left\{\frac{\Sigma P_i E_i . e^{\frac{-E_i}{kT}}}{\Sigma P_i . e^{\frac{-E_i}{kT}}} - \left\{\frac{\Sigma P_i E_i . e^{\frac{-E_i}{kT}}}{\Sigma P_i . e^{\frac{-E_i}{kT}}}\right\}^۲\right\} \qquad ۱۳۵$$

بوسیله رابطه ۱۳۵ میتوان منحنی نمایش گرمای ویژه چرخشی گاز را نسبت به $\frac{T}{\Theta}$ رسم کرد در شکل ۲٤ منحنی‌های مذکور برای O^2 و N^2 و H^2 و OH و NO رسم شده است

شکل ۲٤

عملا گرمای ویژه چرخشی برای مقادیر $T=\Theta$ ظاهر شده و برای دماهای در حدود ۳ تا ۵ Θ مقدار معین خود را ($R=1,986$) حاصل میکند باین طریق برای اکسیژن این عمل در ۱۰ درجه مطلق انجام میگیرد

۶۴ - گرمای ویژه نوشی . برای توضیح علت ازدیاد گرمای ویژه در دمای زیاد لازمست ارتعاشات اتمها را در نظر گرفت

برای مولکولهای دو اتمی محاسبه نسبتا سهل است و کافیست که انرژی حاصل از ارتعاشات این دو اتم را حساب کنیم . نوش در امتداد خطی که آنها را بیکدیگر متصل میکند انجام میگیرد

جدول ۱۲

ممان دینرسی و گرمای کنشتی چرخشی مولکول های چند گاز

مولکول	ممان دینرسی	دمای کنشتی چرخش با درجه مطلق $\Theta°K$
H^{2}	۰٫۴۶×۱۰^-۴۰	۸۵
OH	۱٫۵ «	۲۶
N^{2}	۱۳٫۸ «	۲٫۸
O^{2}	۱۹٫۱۵ «	۲
Cl^{2}	۱۱۴ «	۰٫۳۵
CO^{2}	۵۰ «	۰٫۸
$H^{2}O$	۱٫۴۶ «	۲۶
CO	۱۴٫۹ «	۲٫۶

انشتین نوش را متوافق فرض کرده و تغییرات انرژی را متناسب با $h\nu$ و تابع شرائط تئوری کوآنتاانگاشته وفورمول ۱۳۶ را برای تعیین انرژی متوسط یك نوشگر بدست میدهد

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad ۱۳۶$$

ν عده نوش در ثانیه و h پایای پلانك است ۰ در این فورمول نیز $\frac{h\nu}{k}$ با

تراز های کوانتیک ...... و۳و۲و۱ = n

$\frac{1}{\Theta}$	۱	۲	۳	٤	۵	٦	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱٤	۱۵	۱٦	۱۷	۱۸	۱۹	۲۰
۱	۹۲	۷	۱																	
۲	٦٦	۳۰	٤۰	۰٫۱																
۱۰	۱۸	۲۷	۲۳	۱۷	۹	٤	۱													
۲۰	۱۰	۱٦	۱۹	۱۸	۱۵	۱۰	۷	۳	۱											
۱۰۰	۲	٤	٦	۸	۸	۸	۸	۸	۸	۷	٦	٦	۵	٤	۳	۲	۲	۱٫۵	۱	۱

بقیه جدول ۱۳

$\frac{T}{\Theta}$	تراز های کوانتیك ۰۰۰۰۰ ۷ر۵و۳و۱ = n									
	۱	۳	۵	۷	۹	۱۱	۱۳	۱۵	۱۷	۱۹
۱	۱۰۰									
۲	۹۸	۲								
۱۰	٤٥	٤۲	۱۱	۱						
۲۰	۲٦	۳۷	۲۵	۱۰	۱					
۱۰۰	٦	۱٤	۱٦	۱٦	۱۵	۱۲	۹	۵	۳ر۵	۲

T همگن است و آنـرا دمـای کنشتی نوشی گوئیم در جدول ۱٤ مقادیر دمای کنشتی نوشی برای چند جسم درج شده است

میتوان فورمول ۱۳٦ را بوسیله فورمول عمومی ۱۳٤ بدست آورد

بنا بفرض انهتین نوشها متوافق و مقدار انرژی برای تمام مسیر ها مشابه و هریك مساوی $h\nu$ است و بار آمـاری $P_i = 1$ بنا براین $E_i = v.h.\nu$ و فورمول ۱۳٤ بشکل

$$\frac{\Sigma v h \nu e^{-va}}{\Sigma e^{-va}} \qquad (۱۳۷)$$

جدول ۱٤ دمای کنشتی نوشی مولکولهای چند گاز

جسم	دمای کنشتی ارتعاشی $\Theta°K$	جسم	دمای کنشتی ارتعاشی $\Theta.K$
H_2O	$\Theta_1 = ۲۲۹۰$ $\Theta_2 = ۵۳۷۰$ $\Theta_3 = ۵۳۷۰$	Cl_2 CO O_2	۸۰۰ ۳۰۹۰ ۲۲۲۰
CO_2	$\Theta_1 = ۱۷۳۰$ $\Theta_2 = ۱۹۹۰$ $\Theta_3 = ۳۲۱۰$	N_2 OH	۳۳٤۰ ۵۱۰۰
L_2	۳۰۵	H_2	٦۱۰۰

که‌در آن ... و۳و۲ر۱و۰ $= v$ برای سهولت تحریر $\frac{h\gamma}{KT}$ به a نمایش

داده شده اگر صورت مخرج کسر را بوسیله V و ۲ نمایش دهیم داریم

$$V = \Sigma v h\gamma e^{-va} = h\gamma\left(e^{-a} + 2e^{-2a} + 3e^{-3a} + \ldots\right)$$

$$V = h\gamma e^{-a} \times \left(1 + 2e^{-a} + 3e^{-2a} + 4e^{-3a} + \ldots\right)$$

اگر داخل کروشه را S نامیم میتوانیم بنویسیم

$$S.e^{-a} = e^{-a} + 2e^{-2a} + 3e^{-3a} + \ldots$$

هرگاه بطرف دوم تساوی اخیر یک عده جمل مساوی اضافه و از آن تفریق

کنیم در حاصل جمع تغییری حاصل نمیشود

$$S.e^{-a} = e^{-a} + ۲e^{-۲a} + ۳e^{-۳a} + \dots$$

$$+ \dots + (۱ + e^{-a} + e^{-۲a} + e^{-۳a} + \dots) -$$

$$(۱ + e^{-a} + e^{-۲a} + e^{-۳a} + \dots)$$

$$S.e^{-a} = ۱ + ۲e^{-a} + ۳e^{-۲a} + ٤e^{-۳a} + \dots$$

$$-(۱ + e^{-a} + e^{-۲a} + \dots)$$

قسمت اول جزء دوم مساوی S و مقدار داخل پرانتز تصاعد هندسی است که جمله اول آن یک و قدر نسبت e^{-a} است حاصل جمع آن مساوی $\frac{۱}{e^{-a}-۱}$ میباشد بنا براین داریم

$$S.e^{-a} = S - \frac{۱}{e^{a}-۱} \qquad S = -\frac{۱}{(e^{-e}-۱)^{۲}}$$

$$V = \frac{h\gamma e^{-a}}{(e^{-a}-۱)^{۲}} \qquad ۱۳۸$$

از طرف دیگر داریم

$$V' = \Sigma e = {}^{-\nu a} e^{-a} (۱ + e^{-a} + e^{-۲a} + e^{-۳a} + \dots) = \frac{e^{-a}}{e^{-a}\ ۱}$$

با در نظر گرفتن دو مقدار ۱و ۱ رابطه ۱۳٦ نتیجه میشود

$$E = \frac{V}{V'} = -\frac{h\gamma e^{-a}}{(e^{-a}-۱)^{۲} \times \frac{۱}{e^{-a}-۱}} = \frac{h\gamma e^{-a}}{۱-e^{-a}} = \frac{h\gamma}{e^{a}(۱-e^{-a})}$$

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{K\nu}}-1}$$

در جدول ۱۵ چند در صد مولکولهای موجود در تراز هـای نـو شی درج

شده است

جدول ۱۵ ــ چند در صد مولکولهای موجود در تراز های نوشی نسبت بمقادیر $\frac{T}{\Theta}$

تراز های نوشی ۰۰۰۰۰ ۳و۲و۱و۰ = v											
$\frac{T}{\Theta}$	۰	۱	۲	۳	٤	٥	٦	۷	۸	۹	۱۰
$\frac{1}{4}$	۹۸	۲									
$\frac{1}{2}$	۸٦	۱۱ر٦	۱ر۷	۰ر۲							
۱	٦۳	۲۳	۸ر٥	۳ر۲	۱ر۳	۰ر٤	۰ر۱				
۲	۳۹ر٥	۲٤	۱٤ر۷	۸ر۷	٥ر٤	۳ر۲	۲	۱ر۲	۰ر۸	۰ر۳	۰ر۲

٦٤ ــ گرمای ویژه نوشی ــ برای تعیین گرمای ویژه نـو شی از رابطه ۱۳٦ نسبت به T مشتق میگیریم چون بجای $\frac{h\nu}{KT}$ بنویسیم x ونتیجه را در N ضرب کنیم گرمای ویژه نوشی مولکولی بدست میآید

$$c = \frac{Rx^2e^x}{(e^x-1)^2} = R.f(x) \qquad ۱۳۹$$

از مطالعه $f(x)$ میتوان نتیجه گرفت که گرمای ویژه نوشی یك مولکول دو اتمی وقتیکه T در حدود ۱ر۰ Θ باشد شروع شده و برای $\Theta = T$ تقریبا ۹۲ در صد مقدار مهین خود را حاصل کرده و در دمای زیاد بسمت ۹۸۶و۱ $=R$ میل میکند در نتیجه گازهائیکه دمای کنشتی نوشی آنها کم است در دمای عادی دارای گرمای ویژه نوشی قابل ملاحظه هستند مثلا بخار کربا چگالی کم دارای گرمای ویژه با گنج‌پایا مساوی ۰۲ر٦است‌درصورتیکه‌اگر گرمای‌ویژه‌نوشی‌دخالت نمیکرد بایدمانندئیدروژن ۹٦ر٤ باشد مقدار ۰٦ر۱ کالری اضافی مربوط به‌گرمای ویژه نوشی است • برای اکیسژن گرمای ویژه نوشی در دمای عادی مساوی ۰۸ر۰ کالری است •

۹۵-یکی پاری انرژی- از آنچه تا کنون ذکر شد میتوان نتیجه گرفت که مقادیر گرمای ویژه انتقالی و چرخشی و نوشی یك مولکول دو اتمی چون دما زیاد شود بسمت مقادیر ماکزیم

$$C_v = \frac{3}{2}R + R + R = \frac{7}{2} R \qquad (140)$$

$$C_p = C_v + R = \frac{9}{2} R \qquad (161)$$

میل میکند • از طرف دیگر ملاحظه میشود که حرکت انتقالی مولکول بوسیله سه پارامتر مشخص میشود و یا بعبارت دیگر مولکول در حرکت انتقالی دارای سه درجه آزادیست

چرخش مولکول نیز که ممکنست حول دو محور عمود بر محوریکه دواتم

را بیکدیگر وصل میکندصورت گیرد بوسیله دو پارامتر مشخص میشو د پس یک مولکول دو اتمی دارای دو درجه آزادی چرخشی است .

بالاخره نوش اتمها باعث ظهور مقداری انرژی است که بشکل انرژی سینتیک و پتانسیل بطور تساوی مبادله میشود پس بهر پارامتر نوشی نیز میتوان دو درجه آزادی نسبت داد و بطور کلی یک چنین مولکولی دارای ۷ = ۲+۲+۳ درجه آزادی است .

مقایسه درجات آزادی با رابطه $C_v = 3\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} = 7\frac{R}{2}$ نشان میدهد که بهر درجه آزادی مقدار گرمای ویژه با گنج پایا معادل $\frac{R}{2}$ مربوطاست برای یک مولکول سه اتمی که اتمها در امتداد یک خط قرار گرفته اند مانند CO_2 و NO_2 انتقال و چرخش بترتیب شامل سه و دو درجه آزادی است . نوش ها را ممکن است بوسیله شکل ۲۵ نمایش داد در اول و دوم نوش قرینه و سومی قرینه نیست بعلاوه در حالت دوم ممکن است نوش در امتداد دو محور عمود بر یک دیگر انجام گیرد .

هرگاه Θ_1 و Θ_2 و Θ_3 دمای کنشتی نوشی مربوط به هریک از نوش ها باشد میتوان فورمول انشتین را عمومیت داده و بشکل ذیل نوشت

$$C_v = R \left\{ f\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) + 2f\left(\frac{\Theta_2}{T}\right) + f\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) \right\}$$

چنین مولکولی دارای چهار پارامتر نوشی است بنا براین حد اکثر دارای

هشت درجهٔ آزادی نوشی خواهد بود و گرمای ویژه چنین مولکولی بسمت مقدار ماکزیموم ذیل میل میکند

$$C_v = ۳\frac{R}{۲} + ۲\frac{R}{۲} + ۸\frac{R}{۲} = ۱۳\frac{R}{۲} \qquad ۱٤۲$$

$$C_p = ۱۳\frac{R}{۲} + R = ۱۵\frac{R}{۲} \qquad ۱٤۳$$

برای یك مولکول سه اتمی مانند آب که اتمهای آن در امتداد یك خط قرار نگرفته باشند چرخش شامل سه درجه آزادی است نوش ممکن است بیکی از طرقیکه در شکل ۲٦ نمایش داده شده صورت گیرد. دوتای اول قرینه و سومی قرینه نیست .

گرمای ویژه در دمای زیاد شامل $۳\frac{R}{۲}$ برای انتقال و $۳\frac{R}{۲}$ برای چرخش و $٦\frac{R}{۲}$ برای نوش و بطورمجموع $۱۲\frac{R}{۲}$ گرمای ویژه باگنج پایا و $۱٤\frac{R}{۲}$ گرمای ویژه با فشار پایا خواهد بود

چنانچه عده اتمهای مولکولی n وعده پارامتر های چرخشی را r و عده پارامترهای نوشی را v نامیم چون درجات آزادی انتقالی سه است و بهر پارامتر نوشی دو درجه آزادی مربوط است بطور کلی $۲v+r+۳$ درجه آزادی داریم از طرف دیگر

$$v = ۳n - (۳+r) \qquad ۱٤٤$$

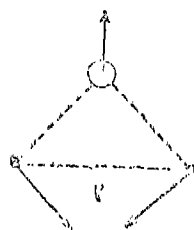
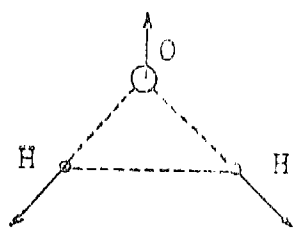
برای مولکولهائی که اتمهای آنها در امتداد یك خط قرار گرفته اند $r=۲$ نگرفته اند $r=۳$

شکل ۲۵

از لحاظ سهولت تحریر مولکولهای نوع اول را خطی و دوم را غیر خطی نامیم بنا براین برای مولکولهای خطی

$$v = ۳n-(۳+۲) = ۳n-۵ \qquad ۱۴۵$$

برای مولکول غیر خطی

$$v = ۳n-(۳+۳) = ۳n-۶ \qquad ۱۴۶$$

شکل ۲۶

و گرمای ویژه در گنج پایا برابر است با :

برای مولکولهای خطی

$$C_v = \frac{R}{۲}(۳+۲+۲v) = \left\{۵+۲(۳n-۵)\right\}\frac{R}{۲} = \qquad ۱۴۷$$

$$= \frac{R}{۲}(۶n-۵)$$

برای مولکولهای غیر خطی

$$C_v = \frac{R}{۲}\left\{۳+۳+۲(۳n-۶)\right\} = \frac{R}{۲}(۶n-۶) \qquad ۱۴۸$$

گرمای ویژه با فشار پایا برابر است با :

برای مولکولهای خطی

$$C_p = C_v + R = \frac{R}{۲}\ (٦n-۳) \qquad ۱٤۹$$

برای مولکولهای غیر خطی

$$C_p = C_v + R = \frac{R}{۲}\ (٦n-٤) \qquad ۱٥۰$$

با استفاده از رابطه های فوق میتوان نتیجه گرفت

برای یك مولکول یك اتمی $v = ۰$ $r = ۰$

$$C_p = ٥\ \frac{R}{۲} \qquad C_v = ۳\ \frac{R}{۲} \qquad ۱٥۱$$

برای مولکولهای دو اتمی

$$C_v = \begin{cases} ٥\frac{R}{۲} \\ ۷\frac{R}{۲} \end{cases} \qquad C_p = \begin{cases} ۷\frac{R}{۲} \\ ۹\frac{R}{۲} \end{cases} \qquad v = \begin{cases} ۰ \\ ۱ \end{cases} \qquad r = ۲ \qquad ۱٥۲$$

برای یك مولکول سه اتمی

$$C_v = \begin{cases} ۱۲\frac{R}{۲} \\ ۱۳\frac{R}{۲} \end{cases} \qquad C_p = \begin{cases} ۱٤\frac{R}{۲} \\ ۱٥\frac{R}{۲} \end{cases} \qquad v = \begin{cases} ۳ \\ ٤ \end{cases} \qquad R = \begin{cases} ۲ \\ ۳ \end{cases} \qquad ۱٥۳$$

اگر $v = ۰$ باشد

$$C_p = ۸\ \frac{R}{۲}$$

برای $C^۲H^۲$ که خطی است

$$C_p = \frac{R}{۲}\ (٦\times٤-۳) = ۲۱\ \frac{R}{۲}$$

برای CH^{4} که غیر خطی است

$$C_p = \frac{R}{۲} (۶\times ۵ - ۴) = ۲۶ \frac{R}{۲}$$

نتائج فوق همانست که در جمله های پیش بدست آمد بنابر این فورمول‌های ۱۴۷ تا ۱۵۰ عمومی است و ممکن است برای تمام مولکولها بکار رود ولی همانطور که متذکر شدیم فرض یکی‌باری انرژی‌را در اولین تقریب ممکن است بکار برد و برای اصلاح فرضیه کلاسیك باید عوامل و نکاتیکه منظور نشده مطالعه و تئوری کلاسیك بنحوی که در جمله های بعد خواهیم دیداصلاح شود

۶۶ــ اصلاح تئوری کلاسیك ۰ در اینجا بذکر سه عامل مهم که بیشتر در تغییر گرمای ویژه موثرند پرداخته وتاثیر آنهارا در پیدایش گرمای ویژه مربوط مطالعه میکنیم ۰

الف ۰ گرمای ویژه تنشی ۰ اتمها در حرکت چرخش خود تحت تاثیر نیروی گریز از مرکز واقع شده و این نیرو اتمها را از یکدیگر دور میکند در نتیجه مقداری انرژی پتانسیل بروز میکند (نیروی موجود میان اتمها آنها را بسمت مکان اولیه آنها جذب میکند) در محاسبات دقیق باید این انرژی منظور شود از این رو لازم است به فورمول ۱۲۹ که برای انرژی چرخشی در نظر گرفتیم یك جمله دیگر اضافه کنیم ۰ مطالعه بینا بها این جمله را بشکل $n^{۲}(n+۱)^{۲}$ بدست میدهد درنتیجه این انرژی گرمای ویژه دیگری که آنرا گرمای ویژه تنشی گوئیم ظاهر میشود برای ملاحظه روش محاسبه این گرمای ویژه را

برای مولکول هیدروژن حساب میکنیم

فرض کنیم r_0 نصف فاصله موجود میان دو اتم باشد هر گاه بعلتی r_0 باندازه x زیاد شود در نتیجه این افزایش فاصله‌نیروئی مساوی ax بظهورمیرسد که میخواهد دواتم را بحالت اولیه خود رجعت دهد ، همین نیرو است که باعث نوش اتمها شده و گرمای ویژه نوشی را ایجاد میکند ، عدد a را با دانستن عده ارتعاش γ_0 در ثانیه‌از روی‌فورمول ذیل‌که بوسیله بیناب نمائی (Specrtoscopie) بدست آمده میتوان حساب کر د

$$\gamma_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{a/m} \qquad (154)$$

تعادل موقعی حاصل میشود که نیروی گریز از مرکز ونیروی $f=ax$ با هم مساوی باشند اگر سرعت زاویه چرخش را امگا گوئیم و ممان دینرسی‌را I

$$ax = m\omega_r^2 r_0 = \frac{I}{r_0}\omega_r^2 \qquad (155)$$

در دمای زیاد انرژی چرخشی بحد ماکزیموم میرسدپس $\frac{1}{2} I\omega_r^2 = kT$

انرژی پتانسیل مربوط به تنش که آنرا بحرف E_d نمایش میدهیم عبارت است ا ز

$$E_d = ax^2 = \frac{4k^2T^2}{r_0^2 a} = \frac{4k^2T^2}{r_0^2\cdot 4\pi^2\nu_0^2 m} = \frac{k^2T^2}{\pi^2\nu_0^2 I} \qquad (156)$$

در رابطه اخیر بجای a مقدارش را از فورمول ۱۵٤ گذاردیم

اگراز E نسبت به T مشتق بگیریم گرمای ویژه تنشی بدست میاید برای یک مولکول گرم نتیجه را در N ضرب کرده و برای محاسبه با واحد کالری‌فورمول

را بر J تقسیم میکنیم

بطوریکه ملاحظه میشود گرمای ویژه تشتی به نسبت دمای مطلق افزایش مییابد

$$C_d = \frac{۲kT}{I\pi^۲\gamma_۰^۲} = C_۰T \qquad ۱۵۷$$

برای هیدروژن داریم

$$Cd = ۲٫۵ \times ۱۰^{-۵}T \quad \gamma_۰ = ۱۲ \times ۱۰^{۱۳} \quad I = ٤٫٦ \times ۱۰^{-٤۰}$$

و در سه هزار درجه باندازه یکدهم کالری گرمای ویژه اضافه میشود

ب ــ انرژی حاصل در نتیجه متوافق نبودن نوشها . انشتین در تئوری خود ارتعاشات را متوافق و تفاوت انرژی مربوط به عبور از حالتی به حالت مجاور را مساوی $h\gamma$ فرض میکند (h عدد پلانك و γ بسامد نوشها)

مطالعه بیناب‌ها ثابت میکند که نوش اتمها در داخل مولکول متوافق نیست و تغییرات انرژی برای حالات مختلف یکسان نمیباشد بنا براین برای محاسبه صحیح انرژی نوشی باید فورمول ۱۳٤ را بکار برد و بازای مقادیر انرژی E_i نتائج حاصل از مطالعه بیناب ها را برای هر حالت بکار برد وهمچنین برای محاسبه گرمای ویژه فورمول ۱۳۵ را بکار می بریم که در آن بجای E_i و P_i مقادیریکه بوسیله بیناب نمائی بدست آمده میگذاریم . برای نمونه اکسیژن را در نظر گیریم.

بیرج Birge واسپونر Sponer نشان داده‌اند که باند های شومن رونج Schuman- Runge انرژی ارتعاشی بظهور میرسانند بشکل $(\gamma^۲ \varepsilon - \gamma)A$

که در آن ۰٫۰۰۷۲ = ε میباشد. بنا براین رابطه ۱۳۵ بادرنظر گرفتن اینکه ε کوچك است بشکل ذیل در میاید

$$\frac{C_{vib}}{R}=\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\left\{\frac{\Sigma v^2 e^{-v\frac{\Theta}{T}}+\varepsilon\,\Sigma\left(\frac{\Theta}{T}v^4-2v^3\right)e^{-v\frac{\Theta}{T}}}{\Sigma e^{-v\frac{\Theta}{T}}+\varepsilon\frac{\Theta}{T}\Sigma v^2 e^{-v\frac{\Theta}{T}}}-\left\{\frac{\Sigma v e^{-v\frac{\Theta}{T}}+\varepsilon\,\Sigma\left(\frac{\Theta}{T}v^3-v^2\right)e^{-v\frac{\Theta}{T}}}{\Sigma e^{-v\frac{\Theta}{T}}+\varepsilon\frac{\Theta}{T}\Sigma v^2 e^{-v\frac{\Theta}{T}}}\right\}^2\right\} \qquad ۱۵۹$$

بطوریکه ملاحظه میشود دخالت جمله های شامل اپسیلون ε معرف غیر متوافق بودن ارتعاشات است و در مقادیر حاصل برای گرمای ویژه اصلاحی پیش بینی میکنند که میزان آن را بطوریکه از بعد خواهیم دید قابل اغماض نیست

ج- انرژی حاصل از تغییر حالت الکترونی ۰ در تمام آنچه تا کنون گفتیم فرض میکردیم که ساختمان الکترونی مولکول بدون تغییر میماند ولی در واقع وقتیکه دما زیاد شود ساختمان الکترونی مولکول تغییر میکند ۰ این تغییر مستلزم جذب انرژی و مرادف با ازدیاد گرمای ویژه است که آنرا گرمای ویژه الکترونی گوئیم. برای مثال مولکول اکسیژن را در نظر میگیریم حالت بنیادی اکسیژن حالت $^3\Sigma$ است که نظر بوجود دو تائیهای (doublets) موجود در بیناب اکسیژن به سه دسته فرعی که به F_1 و F_2 و F_3 موسومند تقسیم شده

جدول ۱۶

چنددر صد توزیع مولکولهای اکسیژن در ترازهای مختلف الکترونی و چرخشی

تراز	تراز	ترازهائیکه در آنها $n=1$			T°K
$n=5$	$n=3$	F_2	F_1	F_3	
«	«	«	۰ر۰۰۰۲	۹۹ر۹۹۹۸	۰ر۰۲۵
«	«	«	۰ر۲۹	۹۹ر۷۱	۰ر۰۵۰
«	«	«	۳ر۲۷	۹۶ر۶۳	۰ر۰۷۵
«	«	«	۱۰ر۸	۸۹ر۲	۰ر۱۰۰
«	«	«	۲۰ر۳	۷۹ر۷	۰ر۱۲۵
«	«	«	۲۹ر۴	۷۰ر۶	۰ر۱۵۰
«	«	«	۳۷ر۲	۶۲ر۸	۰ر۱۷۵
«	«	«	۴۳ر۸	۵۶ر۳	۰ر۲۰۰
«	«	«	۵۲ر۹	۴۷ر۱	۰ر۲۵۰
«	«	۰ر۳	۷۰ر۲	۲۹ر۵	۰ر۵۰
«	«	۱ر۲	۷۴ر۴	۲۴ر۴	۰ر۷۵
«	«	۳ر۱	۷۵ر۱	۲۱ر۸	۱ر۰۰
«	«	۱۱ر۳	۷۱ر۶	۱۷ر۱	۲ر۰۰
«	۰ر۲	۱۶ر۶	۶۷ر۷	۱۵ر۵	۳ر۰۰
«	۱ر۴	۱۹ر۹	۶۴ر۴	۱۴ر۱	۴ر۰۰
«	۳ر۸	۲۱ر۶	۶۱ر۵	۱۳ر۱	۵ر۰۰
«	۷ر۱	۲۲ر۳	۵۸ر۲	۱۲ر۴	۶ر۰۰
۰ر۱	۱۱ر۱	۲۲ر۴	۵۴ر۹	۱۱ر۵	۷ر۰۰
۰ر۲	۱۵ر۳	۲۲ر۱	۵۱ر۶	۱۰ر۸	۸ر۰۰
۰ر۵	۱۹ر۱	۲۱ر۷	۴۸ر۶	۱۰ر۱	۹ر۰۰
۰ر۹	۲۲ر۸	۲۱ر۰	۴۵ر۸	۹ر۵	۱۰ر۰۰

انرژی مربوط به دسته F_3 از همه کمتر و انرژی F_2 از همه زیاد تر میباشد (انرژی F_2 در حدود ۶ کالری مولکول از F_3 و F_1 بیشتر است) در موقعیکه الکترون از ترازی به تراز دیگر عبور کند مقداری انرژی جذب میکند که مترادف با بروز گرمای ویژه است این گرمای ویژه را گرمای ویژه الکترونی نامند و مقدار آن بگرمای ویژه چرخشی اضافه میشود

درجدول ۱۶ چند در صد مولکولهای اکسیژن رادر ترازهای مختلف الکترونی و چرخشی درج کرده ایم . در جدول ۱۷ گرمای ویژه الکترونی و چرخشی اکسیژن تا دمای ۱۰ درجه مطلق ذکر شده است بطوریکه از جدول اخیر مشاهده میشود در نزدیکی دوازده صدم مطلق در حالیکه فقط بیست در صد مولکولها از حالت F_3 بحالت F_1 گذشته اند و در صورتیکه عبور از F_2 به F_1 فقط مستلزم یك کالری در مولکول است باعث ایجاد گرمای ویژه الکترونی درحدودسه کالری مولکول میباشد زیرا در نتیجه تغییر دما از K ۱۲۵ر۰ تا K ۱۵ر۰ یعنی حدود ۰۲۵ر۰ درجه در حدود یك کالری برای نه در صد مولکولها تغییر میکند بنابراین برای هر مولکول در هر درجه در حدود سه کالری خواهد شد

اما گرمای ویژه چرخشی در حدود یك درجه شروع شده و در ده درجه تقریبا مقدار ماکزیموم (مقدار حاصل از قضیه یکی پاری انرژی) خود را دارا است پس از آن تا دمای عادی پایا مانده و در این موقع گرمای ویژه نوشی ظهور میکند . برای مولکول NO بر عکس گرمای ویژه چرخشی از K ۵ر۰ شروع

جدول ۱۷

گرمای ویژه الکترونی و چرخشی اکسیژن تا ۱۰ درجه مطلق

T°K	C_v	T°K	C_v	T°K	C_v
٠ر٠٢٠	٠ر٠٠٠	٠ر١١٥	٢ر٨٥٦	١ر٥٠	٠ر٤٧٩
٠ر٠٢٥	٠ر٠٠١	٠ر١٢٠	٢ر٨٦٦	١ر٧٥	٠ر٤٣٦
٠ر٠٣٠	٠ر٠٠٦	٠ر١٢٥	٢ر٨٥٠	٢ر٠٠	٠ر٤٠٢
٠ر٠٤٠	٠ر٠٧٨	٠ر١٥٠	٢ر٥٤٥	٢ر٥٠	٠ر٣٨٥
٠ر٠٥٠	٠ر٣١٩	٠ر١٧٥	٢ر١٠٥	٣ر٠٠	٠ر٤٦٥
٠ر٠٦٥	١ر٠٢٦	٠ر٢٠٠	١ر٦٩٥	٤ر٠٠	٠ر٨٥٦
٠ر٠٧٥	١ر٥٩٥	٠ر٢٥٠	١ر١٠٠	٥ر٠٠	١ر٣١١
٠ر٠٨٠	١ر٨٦٦	٠ر٣٥٠	٠ر٥٢٢	٦ر٠٠	١ر٦٤٧
٠ر٠٨٥	٢ر١٢٣	٠ر٥٠٠	٠ر٣٥٢	٧ر٠٠	١ر٨٤٤
٠ر٠٩٥	٢ر٣٢٨	٠ر٧٥٠	٠ر٤٢٦	٨ر٠٠	١ر٩٤٢
٠ر٠٥٩	٢ر٥٠٧	١ر٠٠٠	٠ر٥٠١	٩ر٠٠	١ر٩٨٤
٠ر١٠٠	٢ر٦٤٧	٠ر٢٥٠	٠ر٥١٠	١٠ر٠٠	١ر٩٩٩

شده و در حدود $200^{\circ}K$ مقدار ماکزیموم خود را (دو کالری) دارا شده پس از آن گرمای ویژه الکترونی ظاهر میشود . این گرمای ویژه در $750^{\circ}K$ بمقدار ماکزیموم رسیده (۰٫۰۸۵ کالری) سپس شروع به نقصان میکند در ۳۰۰ درجه مطابق معادل ۰٫۰۲۵ است

در بسیاری از حالات ما بین تراز الکترونی و تراز الکترونی بالا تر مجاور تفاوت انرژی خیلی زیاد است در نتیجه برای دما های کمتر از ۵۰۰۰ درجه تغییر مکان الکترونی روی نداده و گرمای ویژه الکترونی ظاهر نمیشود . مثلا این اختلاف انرژی برای مولکول NO ۱۲۵۰۰۰ کالری و برای CO ۱۶۸۰۰۰ کالری و برای N^2 ۱۸۶۰۰۰ کالریست .

برای بیناب های جذبی نواری شکل اکسیژن معروف به بینابهای جوی که مربوط به عبور مولکول از حالت اصلی $^3\Sigma$ به حالت برانگیخته $^1\Sigma$ است گرمای عبور ۳۷۰۰۰ کالری میباشد در جدول ۱۸ چند در صد توزیع مولکولها در ترازهای مختلف نوشی حالت اصلی $^3\Sigma$ ودرحالت برانگیخته $^1\Sigma$ درج شده است باوجودیکه عده مولکولهائیکه بحالت $^1\Sigma$ میرسند کم است معذالك گرمای ویژه الکترونی مربوط قابل اهمیت است مثلا میان ۳۰۰۰ و ۴۰۰۰ درجه یعنی برای اختلاف دمای ۱۰۰۰ درجه مولکولهائیکه به $^1\Sigma$ میرسند ۰٫۰۰۲۷ در صد است بالنتیجه ۱۰۰=۰٫۰۰۲۷×۳۷۰۰۰ کالری انرژی جذب میشود ازاین رو گرمای ویژه یکدهم کالری نتیجه میشود . در ۵۰۰۰ درجه گرمای ویژه ۰٫۲۵ میباشد

جدول ۱۸

چند در صد توزیع مولکول اکسیژن در ترازهای نوشی حالت بنیادی $^3\Sigma$ و حالت برانگیخته $^1\Sigma$

T°K	$^3\Sigma_{,0}$	$^3\Sigma_{,1}$	$^3\Sigma_{,2}$	$^3\Sigma_{,3}$	$^3\Sigma_{,4}$	$^3\Sigma(5-\infty)$	$^1\Sigma$
۲۹۸٫۱	۹۹٫۹۴	۰٫۰۶	۰٫۰۰	«	«	«	«
۴۰۰	۹۹٫۶۲	۰٫۳۸	۰٫۰۰	«	«	«	«
۵۰۰	۹۸٫۸۳	۱٫۱۶	۰٫۰۱	«	«	«	«
۶۰۰	۹۷٫۵۴	۲٫۴۰	۰٫۰۶	۰٫۰۰	«	«	«
۷۰۰	۹۵٫۸۰	۴٫۰۱	۰٫۱۸	۰٫۰۱	«	«	«
۸۰۰	۹۳٫۷۳	۵٫۸۵	۰٫۳۸	۰٫۰۲	۰٫۰۰	«	«
۹۰۰	۹۱٫۴۷	۷٫۷۷	۰٫۶۹	۰٫۰۶	۰٫۰۱	«	«
۱۰۰۰	۸۹٫۰۶	۹٫۶۹	۱٫۱۰	۰٫۱۳	۰٫۰۲	«	«
۱۲۵۰	۸۲٫۹۰	۱۴٫۰۹	۲٫۴۷	۰٫۴۴	۰٫۰۸	۰٫۰۲	«
۱۵۰۰	۷۶٫۹۵	۱۷٫۶۱	۴٫۱۳	۰٫۹۹	۰٫۲۴	۰٫۰۸	«
۱۷۵۰	۷۱٫۴۶	۲۰٫۲۲	۵٫۸۵	۱٫۷۲	۰٫۵۲	۰٫۲۳	«
۲۰۰۰	۶۶٫۵۱	۲۲٫۰۷	۷٫۴۶	۲٫۵۶	۰٫۸۹	۰٫۵۱	۰٫۰۰
۲۵۰۰	۵۸٫۰۹	۲۴٫۰۹	۱۰٫۱۴	۴٫۳۲	۱٫۸۷	۱٫۴۷	۰٫۰۲
۳۰۰۰	۵۱٫۲۹	۲۴٫۶۸	۱۲٫۰۳	۵٫۹۳	۲٫۹۵	۳٫۰۶	۰٫۰۷
۴۰۰۰	۴۱٫۱۸	۲۳٫۸۶	۱۳٫۹۶	۸٫۲۳	۴٫۸۹	۷٫۵۴	۰٫۳۴
۵۰۰۰	۳۴٫۰۳	۲۲٫۰۴	۱۴٫۳۹	۹٫۴۵	۶٫۲۴	۱۲٫۹۸	۰٫۸۷

در آنچه ذکر شد فرض کردیم که مقادیر اقسام مختلف انرژی را میتوان جداگانه حساب کرده و جمع نمود بدیهی است که هریك ازانرژیها رویدیگری موثـر است و در یك محاسبه دقیق بهتر آنست که فورمول ۱۳۵ را بـا د ر نظر گرفتن انواع انرژیهـا ی موجود د ر یـك دمـای T و بار های آماری مربوط را بکار بر د .
این محـاسبات فوق العاده مشکل و طولانی است

در جدول ۱۹ گرمای ویژه حقیقی با فشار پایارا که باروش فوق برای گازهای متد اولی حساب شده درج میکنیم

بطوریکه مشاهده میشود مقدار ۸٫۹٤ که بنابه تئوری کلاسیك مقدار ماکزیموم است در حدود ۳۰۰۰ درجه حاصل میشود ولی بطوریکه دیدیم این مقدار باززیاد میشو د مثلا در ۵۰۰۰ درجـه گرمـای ویـژه اکسیـژن بـه ۹٫۵۵ میرسد

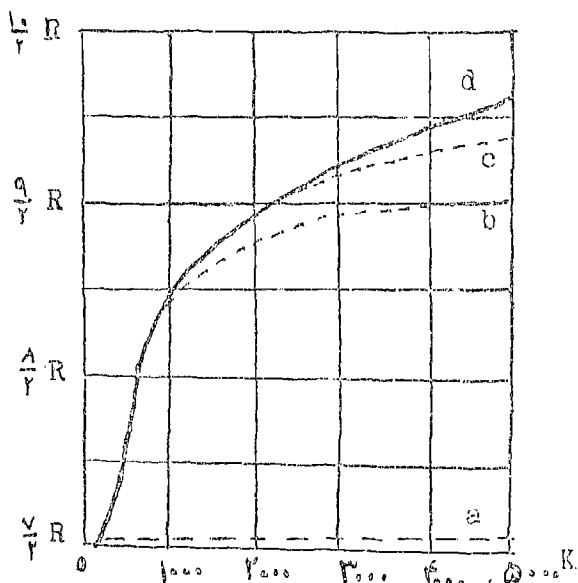
گر چـه بطوریکه گفتـیم نمیتوان تـاثیر عوامل مختلف نامبرده را کاملا تفکیك کرد معذالك میتوان درجه اهمیت وعظمت هرعامل را تعیین نمود. برای نمونه درجدول ۲۰ مقادیر گرمای ویژه حقیقی در فشار پایا در دمای ۵۰۰۰ درجـه برای گاز های متد اولی و مقادیر مربوط بعوامل مختلفه را که برای اصلاح تئوری کلاسیك باید منظور شود درج کرده ایم . در شکل ۲۷ اهمیت نسبی مقـادیر گرمـای ویژه های مختلف برای اکسیژن نشان داده شده است بـه مقدار $\frac{R}{۲}$ ۷ کـه مربـوط به چرخش خالص است باید گرمای ویژه تنشی را اضافه نمود (خط نقطه چین) افزایش گرمای ویژه ارتعاشی با فرض متوافق بودن نوش ها منحنی b را بدست میدهـد با در نظر گرفتن عدم توافق نوش ها منحنی c بدست میآید بالاخره درحدود ۲۵۰۰

جدول ۱۹

گرمای ویژه مولکولی حقیقی با فشار پایای بعضی گاز ها

T°K	H_2	OH	CO	N_2	O_2	CO_2
۵۰	۴٫۹۹۷		۶٫۹۵۴	۶٫۹۵۵	۶٫۹۰۲	
۱۰۰	۵٫۴۱۵		۶٫۹۵۴	۶٫۹۵۵	۶٫۹۶۲	
۲۰۰	۶٫۵۶۵		۶٫۹۵۵	۶٫۹۵۶	۶٫۹۶۲	
۳۰۰	۶٫۸۹۶	۷٫۱۳۹	۶٫۹۶۴	۶٫۹۶۰	۷٫۰۲۰	۸٫۹۰۸
۴۰۰	۶٫۹۷۴	۷٫۰۷۲	۷٫۰۱۳	۶٫۹۹۱	۷٫۱۹۷	۹٫۸۸۵
۵۰۰	۶٫۹۹۲	۷٫۰۴۷	۷٫۱۲۲	۷٫۰۷۱	۷٫۴۳۴	۱۰٫۶۷۶
۶۰۰	۷٫۰۰۸	۷٫۰۵۵	۷٫۲۹۷	۷٫۲۰۰	۷٫۶۷۵	۱۱٫۳۲۴
۷۰۰	۷٫۰۳۵	۷٫۰۸۳	۷٫۴۵۵	۷٫۳۵۵	۷٫۸۹۰	۱۱٫۸۶۲
۸۰۰	۷٫۰۶۹	۷٫۱۵۸	۷٫۶۲۹	۷٫۵۱۶	۸٫۰۶۹	۱۲٫۳۱۲
۹۰۰	۷٫۱۴۱	۷٫۲۳۶	۷٫۷۹۲	۷٫۶۷۶	۸٫۲۱۶	۱۲٫۶۸۹
۱۰۰۰	۷٫۲۲۰	۷٫۳۳۶	۷٫۹۳۹	۷٫۸۲۱	۸٫۳۳۹	۱۳٫۰۰۵
۱۲۵۰	۷٫۴۵۷	۷٫۶۱۳	۸٫۲۶۵	۸٫۱۶۵	۸٫۵۵۸	۱۳٫۶۰
۱۵۰۰	۷٫۷۱۸	۷٫۸۸۱	۸٫۴۲۲	۸٫۳۳۴	۸٫۷۰۲	۱۴٫۰۰
۱۱۵۰	۷٫۹۳۶	۸٫۱۱۴	۸٫۵۶۸	۸٫۴۸۹	۸٫۸۰۲	۱۴٫۳۰
۲۰۰۰	۸٫۱۸۱	۸٫۳۳۱	۸٫۶۶۷	۸٫۶۰۴	۸٫۸۸۰	۱۴٫۶۰
۲۵۰۰	۸٫۵۳۱	۸٫۶۶۱	۸٫۸۰۷	۸٫۷۶۱	۹٫۰۰۱	۱۴٫۷۸
۳۰۰۰	۸٫۷۹۶	۸٫۸۴۴	۸٫۹۰۰	۸٫۸۶۳	۹٫۱۰۸	۱۴٫۹۳
۳۵۰۰	۸٫۹۹۷	—	۸٫۹۶۴	۸٫۹۳۵	۹٫۱۰۸	۱۵٫۱۵
۴۰۰۰	۹٫۱۵۵	۹٫۱۶۵	۹٫۰۱۶	۸٫۹۹۰	۹٫۳۲۸	—
۴۵۰۰	۹٫۲۸۶		۹٫۰۶۰	۹٫۰۳۷		—
۵۰۰۰	۹٫۳۹۲	۹٫۵۰۹	۹٫۰۹۹	۹٫۰۳۸	۹٫۵۵۴	—

درجه گرمای الکترونیك ظاهر میشود (منحنی d)

شکل ۲۷

تئوری فوق اصولا بر اساس مطالعه بینابها مبتنی است و تنها برای اجسامیکه خواص اسپکتروسکپی آنها کاملا معلوم است میتوان طریقه محاسبات مذکور را بکار برد

۶۷ـ گازهای یك اتمی

بنا به تئوری کلاسیك گرمای ویژه گازهای یك اتمی پایا و مساوی ۴٫۹۶۵ است بنا به آنچه ذکر شد میتوان گفت درصورتیکه ساختمان الکترونی اتم درتحت تاثیر دما تغییر میکند برای اجسام یك اتمی یك گرمای ویژه الکترونی وجود خواهد داشت منتها مقدار آن در دماهای متداولی کم و تغییراتش غیر قابل ملاحظه است ولی دردمای زیاد قابل توجه میشود .

الکترون اتم ئیدروژن که حالت عادی آن مربوط به پائین ترین مدار است برای عبور به مدار مجاور بالاتر (اولین باند بیناب لیمن Lyman) ۲۳۰۰۰۰ کالری انرژی لازم دارد این انرژی فوق العاده زیاد و دردمای پائینتر از ۵۰۰۰ درجه

جدول ۱۰

گرمای ویژه حقیقی در فشار پایادر ۵۰۰۰ درجه مطلق و عواملی که برای اصلاح تئوری کلاسیک باید منظور شود

گز	تنش	متوافق نبودن نوشها	الکترونیك	گرمای ویژه حقیقی
H^2	۰٫۱۵	۰٫۵۲	۰	۹٫۳۹
OH	۰٫۱۸	۰٫۵۲	۰	۹٫۵۱
O^2	۰٫۰۶	۰٫۳۰	۰٫۲۵	۹٫۵۵
NO	۰٫۰۵	۰٫۱۹	۰	۹٫۲۱
N^2	۰٫۰٤	۰٫۱۷	۰	۹٫۰۸
CO	۰٫۰۵	۰٫۱۷	۰	۹٫۱۰

حاصل نمیشود لذا چند در صد عبور بمدار بالاتر خیلی کم و غیر قابل ملاحظه است. در نتیجه در این درجات حرارت برای ئیدروژن گرمای ویژه الکترونی ظاهر نمیشود ولی برای اکسیژن اینطور نیست چه که برای اتم اکسیژن تفاوت انرژی لازم برای عبور از حالت بنیادی بحالتهای الکترونی فوقانی مجاور ^1So و $^1D_2$ و ^3Po و $^3P_1$ بترتیب مساوی ۹۶۰۰۰ و ۵۱۰۰۰ و ٦٤٤ و ٤٤۹ کالری میباشد انرژی نسبتا کم و عبور از حالتی بحالت دیگر بسهولت میسر است

برای نمونه ما چند در صد اتمهای موجود در حالت های مختلف و گرمای

جدول ۲۱

توزیع اتم اکسیژن در پایدار ترین ترازهای الکترونی نامبرده

T°K	$^3P_2$	$^3P_1$	$^3P_0$	$^1D_2$	$^1S_0$
٥٠٠	٠ر٦٧١	٠ر٢٥٨	٠ر٠٧١	«	«
١٠٠٠	٠ر٦١٧	٠ر٢٨٤	٠ر٠٩٠	«	«
٢٠٠٠	٠ر٥٨٦	٠ر٣١٤	٠ر١٠٠	«	«
٢٥٠٠	٠ر٥٨٠	٠ر٣١٨	٠ر١٠٢	٠ر٠٠٠٠٧	«
٣٠٠٠	٠ر٥٧٦	٠ر٣٢١	٠ر١٠٣	٠ر٠٠٠٣١	«
٣٥٠٠	٠ر٥٧٢	٠ر٣٢٢	٠ر١٠٤	٠ر٠٠٠٩	«
٤٠٠٠	٠ر٥٧٠	٠ر٣٢٣	٠ر١٠٥	٠ر٠٠٢٠	«
٤٥٠٠	٠ر٥٦٧	٠ر٣٢٣٤	٠ر١٠٥٥	٠ر٠٠٣١	٠ر٠٠٠٠٠٢
٥٠٠٠	٠ر٥٦٣	٠ر٣٢٤	٠ر١٠٥٧	٠ر٠٠٦٤	٠ر٠٠٠٠٠٧

جدول ۲۲

گرمای ویژه اتم اکسیژن با تصحیح مربوط به تغییر حالت الکترونی

T°K	C_p	T°K	C_p	T°K	C_p	T°K	C_p
۳۰۰۰	۰ر۰۰۴	۳۵۰۰	۰ر۰۴۶	۴۰۰۰	۰ر۰۹۵	۴۵۰۰	۰ر۱۵۵
۳۱۰۰	۰ر۰۱۲	۳۶۰۰	۰ر۰۵۵	۴۱۰۰	۰ر۱۰۷	۴۶۰۰	۰ر۱۶۷
۳۲۰۰	۰ر۰۲۰	۳۷۰۰	۰ر۰۶۴	۴۲۰۰	۰ر۱۱۹	۴۷۰۰	۰ر۱۷۹
۳۳۰۰	۰ر۰۲۸	۳۸۰۰	۰ر۰۷۴	۴۳۰۰	۰ر۱۲۱	۴۸۰۰	۰ر۱۸۱
۳۴۰۰	۰ر۰۳۷	۳۹۰۰	۰ر۰۸۴	۴۴۰۰	۰ر۱۳۳	۴۹۰۰	۰ر۱۹۳
						۵۰۰۰	۰ر۲۱۶

ویژه حاصله را با روشی که ذکر کردیم حساب کرده در جدولهای ۲۱ و ۲۲ درج کرده‌ایم بطوریکه مشاهده میشود تا ۳۰۰۰ درجه ازدیاد گرمای ویژه کم و غیر قابل ملاحظه است ولی پس از آن بسرعت اضافه شده و در ۵۰۰۰ درجه به ۲۲ر۰ کالری میرسد .

۶۸ — گرمای ویژه متوسط — گرمای ویژه ایکه بطریق فوق حساب شده موسوم است به گرمای ویژه حقیقی در دمای T . عموما در محاسبات لازم میشود گرمای ویژه متوسط مابین دمای عادی T_0 و دماهای مختلف T در دست

باشد از اینرو لازمست مقادیر متوسط گرمای ویژه حقیقی را در فاصله منظور حساب کرد .

اگر گرمای حقیقی را C و گرمای ویژه متوسط ما بین T_0 و T را به $\bar{C}$ نمایش دهیم داریم

$$\bar{C} = \frac{1}{T-T_0}\int_{T_0}^{T} C.dT \qquad ۱٦۵$$

در جدول ۲۳ گرمای ویژه متوسط گاز های متد اولی مابین ۳۰۰ و T درجه درج شده است .

۶۹ — تاثیر فشار در تغییرات گرمای ویژه — تاکنون فرض میکردیم فشار کم است و میتوان گاز را به گاز کامل تشبیه کرد . اگر چنانچه فشار زیاد باشد باید تاثیر فشار را در نظر گرفت و مقادیر حاصل را اصلاح کرد . مخصوصا در موقعیکه احتراق در محفظه مسدود انجام میگیرد و نظر بوجود انفجار فشار زیادی تولید میشود لازمست تاثیر فشار در گرمای ویژه ملحوظ گردد . برای این محاسبه ما از رابطه کلاسیك

$$\frac{\partial C}{\partial p} = -\frac{T}{J}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}\right)$$

و معادله کنشتی بریج من (فورمول ۹۱) استفاده کرده و گرمای ویژه گاز های متد اولی که برای محاسبات کالری متری لازمست حساب کرده‌ایم در اینجا از ذکر جزئیات محاسبه صرفنظر کرده و نتایج را در جدولهای ۲٤ تا ۲۷ درج میکنیم

جدول ۲۳

گرمای ویژه مولکولی متوسط با فشار پایا میان ۳۰۰ و T درجه مطلق

T°K	H_2	OH	CO	N_2	O_2	CO_2
۳۰۰	٦٫١٩٧	٧٫١٣٩	٦٫٩٦٠	٦٫٩٦٤	٧٫٠١٨	٨٫٩٠٨
٤٠٠	٫٩٣٥	٫١٠٥	٦٫٩٧٥	٦٫٩٨٨	٫١٠٧	٩٫٣٩٦
٥٠٠	٫٩٥٩	٫٠٨٠	٧٫٠٠٣	٧٫٠٢٨	٫٢١١	٩٫٨٨٣
٦٠٠	٫٩٧٢	٫٠٧٢	٫٠٤٧	٫٠٨٦	٫٣٢٦	١٠٫١٩٨
٧٠٠	٫٩٨٥	٫٠٧٠	٫١٠٥	٫١٥٦	٫٤٤٠	١٠٫٥٣١
٨٠٠	٫٩٩٩	٫٠٧٩	٫١٣٠	٫٢٣٣	٫٥٤٨	١٠٫٨٢١
٩٠٠	٧٫٠١٧	٫٠٩٩	٫٢٤٢	٫٣١٣	٫٦٤٧	١١٫٠٩٤
١٠٠٠	٫٠٤١	٫١٢٥	٫٣١٣	٫٣٩١	٫٧٣٧	١١٫٣٣٤
١٠٥٠	٫٠٥٦	٫١٤٣	٫٣٤٨	٫٤١٦	٫٧٧٣	١١٫٤٣٤
١١٠٠	٫٠٧١	٫١٦١	٫٣٨٢	٫٤٤١	٫٨٠٩	١١٫٥٤٨
١١٥٠	٫٠٨٦	٫١٧٩	٫٤١٦	٫٤٦٦	٫٨٤٥	١١٫٦٤٥
١٢٠٠	٫١٠١	٫١٩٨	٫٤٥٠	٫٤٩١	٫٨٨٠	١١٫٧٤٣
١٢٥٠	٫١١٩	٫٢١٧	٫٤٨٤	٫٥١٧	٫٩١٥	١١٫٨٣
١٣٠٠	٫١٣٨	٫٢٣٦	٫٥١٨	٫٥٤٣	٫٩٤٧	١١٫٩١
١٣٥٠	٫١٥٧	٫٢٥٦	٫٥٤٩	٫٥٧٦	٫٩٧٩	١١٫٩٦
١٤٠٠	٫١٧٧	٫٢٧٤	٫٥٨٠	٫٦١٠	٨٫٠١١	١٢٫٠٩
١٤٥٠	٫١٩٧	٫٢٩٨	٫٦[illegible]٠	٫٦٤٤	٨٫٠٤٢	١٢٫١٦
١٥٠٠	٫٢١٧	٫٣١٩	٫٦٤٠	٫٦٧٧	٨٫٠٧٣	١٢٫٢٣
١٥٥٠	٫٢٣٨	٫٣٤٢	٫٦٦٧	٫٧٠٦	٨٫٠٩٧	١٢٫٢٩
١٦٠٠	٧٫٢٥٩	٫٣٦٦	٧٫٦٩٤	٧٫٧٣٤	٨٫١٢١	١٢٫٣٦
١٦٥٠	٧٫٢٨٠	٧٫٣٩٠	٧٫٧٢١	٧٫٧٠٢	٨٫١٤٤	١٢٫٣٩

بقیه جدول ۲۳

T°K	H_2	OH	CO	N_2	O_2	CO_2
۱۷۰۰	۷ر۳۰۲	۷ر۴۱۳	۷ر۷۴۷	۷ر۷۹۰	۸ر۱۶۶	۱۲ر۴۹
۱۷۵۰	۷ر۳۱۴	۷ر۴۳۶	۷ر۷۷۳	۷ر۸۱۸	۸ر۱۹۰	۱۲ر۵۶
۱۸۰۰	۷ر۳۴۶	۷ر۴۵۹	۷ر۷۹۶	۷ر۸۴۲	۸ر۲۰۹	۱۲ر۶۴
۱۸۵۰	۷ر۳۶۸	۷ر۴۸۲	۷ر۸۱۹	۷ر۸۶۶	۸ر۲۲۸	۱۲ر۶۸
۱۹۰۰	۷ر۳۹۰	۷ر۵۰۵	۷ر۸۴۲	۷ر۸۸۹	۸ر۲۴۷	۱۲ر۷۳
۱۹۵۰	۷ر۴۱۲	۷ر۵۲۸	۷ر۸۶۵	۷ر۹۱۳	۸ر۲۶۶	۱۲ر۸۰
۲۰۰۰	۷ر۴۳۴	۷ر۵۵۱	۷ر۸۸۷	۷ر۹۳۶	۸ر۲۸۵	۱۲ر۸۸
۲۱۰۰	۷ر۴۷۶	۷ر۵۹۴	۷ر۹۲۳	۷ر۹۷۱	۸ر۳۱۵	۱۲ر۹۷
۲۲۰۰	۷ر۵۱۸	۷ر۶۳۷	۷ر۹۵۶	۸ر۰۰۸	۸ر۳۴۵	۱۳ر۰۶
۲۳۰۰	۷ر۵۶۰	۷ر۶۸۰	۷ر۹۹۶	۸ر۰۴۵	۸ر۳۷۵	۱۳ر۱۳
۲۴۰۰	۷ر۶۰۲	۷ر۷۲۳	۸ر۰۳۲	۸ر۰۸۷	۸ر۴۰۵	۱۳ر۱۸
۲۵۰۰	۷ر۶۴۴	۷ر۷۶۶	۸ر۰۶۷	۸ر۱۱۸	۸ر۴۳۴	۱۳ر۲۸
۲۶۰۰	۷ر۶۸۲	۷ر۸۰۳	۸ر۰۹۵	۸ر۱۴۶	۸ر۴۵۷	۱۳ر۳۴
۲۷۰۰	۷ر۷۲۰	۷ر۸۴۰	۸ر۱۲۳	۸ر۱۷۳	۸ر۴۸۰	۱۳ر۴۰
۲۸۰۰	۷ر۷۵۸	۷ر۸۷۷	۸ر۱۵۱	۸ر۲۰۰	۸ر۵۰۳	۱۳ر۴۶
۲۹۰۰	۷ر۷۹۵	۷ر۹۱۳	۸ر۱۷۸	۸ر۲۲۷	۸ر۵۲۶	۱۳ر۵۱
۳۰۰۰	۷ر۸۳۲	۷ر۹۴۹	۸ر۲۰۵	۸ر۲۵۴	۸ر۵۴۸	۱۳ر۵۶
۳۱۰۰	۷ر۸۶۶	۷ر۹۷۸	۸ر۱۲۷	۸ر۲۷۶	۸ر۵۶۹	۱۳ر۶۱
۳۲۰۰	۷ر۸۹۹	۸ر۰۰۷	۸ر۲۴۹	۸ر۲۹۷	۸ر۵۸۶	۱۳ر۶۶
۳۳۰۰	۷ر۹۳۲	۸ر۰۳۶	۸ر۲۷۲	۸ر۳۱۸	۸ر۶۰۴	۱۳ر۷۰
۳۴۰۰	۷ر۹۶۵	۸ر۰۶۵	۸ر۲۹۳	۸ر۳۳۹	۸ر۶۲۰	۱۳ر۷۵

بقیہ جدول ٢٣

$T°K$	H_2	OH	CO	N_2	O_2	CO_2
٣٥٠٠	٧٫٩٩٨	٨٫٠٩٤	٨٫٣١٣	٨٫٦٣٠	٨٫٦٤٠	«
٣٦٠٠	٨٫٠٢٨	٨٫١٢٣	٨٫٣٣١	٨٫٣٧٧	٨٫٦٥٨	«
٣٧٠٠	٨٫٠٥٧	٨٫٢٥٢	٨٫٣٤٩	٨٫٣٩٤	٨٫٦٧٦	«
٣٨٠٠	٨٫٠٨٦	٨٫١٨١	٨٫٣٦١	٨٫٤١١	٨٫٦٩٤	«
٣٩٠٠	٨٫١١٥	٨٫٢١٠	٨٫٣٨٥	٨٫٤٢٨	٨٫٧١٢	«
٤٠٠٠	٨٫١٤٤	٨٫٢٣٩	٨٫٤٠١	٨٫٤٤٥	٨٫٧٣٠	«
٤١٠٠	٨٫١٧٠	٨٫٢٦٦	٨٫٤١٦	٨٫٤٦٠	٨٫٧٤٦	«
٤٢٠٠	٨٫١٩٦	٨٫٢٩١	٨٫٤٣١	٨٫٤٧٤	٨٫٧٦١	«
٤٣٠٠	٨٫٢٢٢	٨٫٣١٤	٨٫٤٤٥	٨٫٤٨٨	٨٫٧٧٦	«
٤٤٠٠	٨٫٢٤٧	٨٫٣٣٧	٨٫٤٥٩	٨٫٥٠٢	٨٫٧٩١	«
٤٥٠٠	٨٫٢٧٢	٨٫٣٦٠	٨٫٤٧٤	٨٫٥١٥	٨٫٨٠٦	«
٤٦٠٠	٨٫٢٩٢	٨٫٣٨٣	٨٫٤٨٧	٨٫٥٢٧	٨٫٨٢١	«
٤٧٠٠	٨٫٣١٨	٨٫٤١١	٨٫٥٠٠	٨٫٥٣١	٨٫٨٣٦	«
٤٨٠٠	٨٫٣٤١	٨٫٤٣٢	٨٫٥١٢	٨٫٥٥١	٨٫٨٥١	«
٤٩٠٠	٨٫٣٦٤	٨٫٤٥٣	٨٫٥٢٤	٨٫٥٦٣	٨٫٨٦٦	«
٥٠٠٠	٨٫٣٨٦	٨٫٤٧٣	٨٫٥٣٦	٨٫٥٧٥	٨٫٨٨١	«

گرمای ویژه مایعات و جامدات

گرمای ویژه مایعات ـ از نظر تئوری میتوان تمام مطالبی که محاسبه گرمای ویژه گازها ذکر شد درباره مایعات نیز بکار برد منتهی درباره مایعات نظر بوجود نیروهای التصاق نمیتوان قواعده کاملا کلی که شامل تمام یا یکدسته از مایعات باشد بیان کرد بلکه باید برای هر مایع بخصوص در صورت داشتن مقادیر انرژی گرمای ویژه را همانطور که برای گازها گفته شد حساب کرد شك نیست محاسبات مشکلتر و پیچیده تر است . از نظر عملی معمولا گرمای ویژه مایعات را با طریقه های گرما سنجی تعیین میکنند و عموما گرمای ویژه با فشار پایا را در فشار جوی تعیین کرده و یا را بطه موجود میان c و C گرمای ویژه با کنج پایا را حساب میکنند. گرمای ویژه مایع نیز مانند گاز با تغییر دما تغییر میکند . گرمای ویژه مایعات آلی در حدود ۰٫۵ (اتر ۰٫۵۴۸ بنزین ۰٫۴۱) گرمای ویژه جیوه مانند فلزات خیلی کم و در حدود ۰٫۰۳۳ است . برای اطلاع بیشتری راجع به گرمای ویژه مایعات کافیست به جدولهای مربوط در کتب اعداد فیزیکی مراجعه نمود

۷۱ — جامدات ـ در دمای عادی و در اولین تقریب میتوان گرمای ویژه اغلب اجسام جامد را پایا فرض کرد یعنی مقدار گرمای لازم برای اینکه دمای جسم جامدی را از T_0 به T برسانند $Q = c\,(T - T_0)$ میباشد که در آن c

بطریقی است ثابت و با تغییر T تغییر نمیکند

برای یك عده اجسام مثل کربن - برم سلنیم و غیره در دمای عادی و برای عموم اجسام در دمای خیلی کم این رابطه صادق نیست . در دمای خیلی کم ... بسرعت تنزل کرده و بسمت صفر میل میکند . مثلا مس که تغییرات گرمای ویژه‌اش ما بین ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه ۸ در صد است (از ۰٫۰۹۱ به ۰٫۰۹۸ میرسد) در ۶۰K مساوی ۰٫۰۲۹ و در ۲۰ K به ۰٫۰۰۳ میرسد

ممکنست فرض کرد در صفر درجه مطلق گرمای ویژه کلیه اجسام صفر است منحنی نمایش تغییرات گرمای ویژه نسبت به دما از صفر شروع به ترقی کرده (شکل ۲۸) و بازای مقدار مناسبی از دما که برای اکثر اجسام دمای عادی است بسمت یك خط مجانب افقی میل میکند از این ببعد گرمای ویژه پایا مانده و تابع قانون پتی و دولونك Petit et Dulong میباشد

بنا باین قانون حاصل ضرب گرمای ویژه یك جسم جامد در توده اتمی آن مقداریست تقریبا ثابت و نزدیك به ۶٫٤

این قانون برای اکثر فلزات صحیح است . اجسامیکه مانند کربن در دمای عادی تابع قانون فوق نیستند در دمای زیاد تر که بقسمت افقی منحنی مذکور میرسند از قانون فوق تبعیت میکنند مثلا برای الماس در ۹۰۰ درجه حاصل ضرب c.M مساوی ۵٫۶ میباشد

در باره گرمای ویژه جامدات نیز میتوان نظریات مذکور برای گرمای ویژه

گرمای ویژه حقیقی مولکولی با فشار پایا در فشار های مختلف

جدول ٢٤ اکسیژن

P(واحدجو) / T°K	١	٢٥	٥٠	١٠٠	٢٠٠
٣٠٠	٧ر٠٢	٧ر٢٦١	٧ر٦٤٣	٨ر٠٥٣	٨ر٨٨٢
٤٠٠	٧ر١٩٧	٧ر٤٣٧	٧ر٧٦٦	٨ر١٢٣	٨ر٨٢٢
٥٠٠	٧ر٤٣٤	٧ر٦٧٤	٧ر٩٥٢	٨ر٢١٦	٨ر٧٦
٦٠٠	٧ر٦٧٥	٧ر٨٧٤	٨ر٠٩٢	٨ر٢٩٦	٨ر٧٠
٧٠٠	٧ر٨٩٠	٨ر٠٥٠	٨ر٢١٥	٨ر٣٦٦	٨ر٦٣
٨٠٠	٨ر٠٩٦	٨ر١٤٩	٨ر٢٨٥	٨ر٣٩٥	٨ر٠٥٦
٩٠٠	٨ر٢١٦	٨ر٢٥٩	٨ر٣٤٠	٨ر٤٠٥	٨ر٥٠
١٠٠٠	٨ر٣٣٩	٨ر٣٣٩	٨ر٣٨٩	٨ر٤١٢	٨ر٤٤٢
٢٠٠٠	٨ر٨٨	٨ر٨٨	٨ر٨٨٠	٨ر٨٩٣	٨ر٠٩٤

گرمای ویژه حقیقی مولکولی با فشار پایا در فشار های مختلف

جدول ۲۵ ازت

p(واحدجو)	۱	۲۵	۵۰	۱۰۰	۲۰۰
T°K					
۳۰۰	٦ر٩٦٠	٧ر٣٢٣	٧ر٤٥٥	٧ر٨٧	٨ر٤٣٥
٤۰۰	٦ر٩٩١	٧ر٣٤	٧ر٧٤	٧ر٨٨	٨ر٣٤٠
۵۰۰	٧ر٠٧١	٧ر٣٩	٧ر٥١	٧ر٨٩	٨ر٢٥٥
٦۰۰	٧ر٢٠	٧ر٤٧	٧ر٥٧	٧ر٨٩	٨ر١٧٠
۷۰۰	٧ر٣٥٥	٧ر٥٧	٧ر٦٥	٧ر٨٩	٨ر٠٨
۸۰۰	٧ر٥١٦	٧ر٦٨	٧ر٧٣	٧ر٨٩	٨ر٠٢
۹۰۰	٧ر٦٧٦	٧ر٧٦	٧ر٧٨	٧ر٨٩	٧ر٩٤
۱۰۰۰	٧ر٨٢١	٧ر٧٢	٧ر٨٣٣	٧ر٨٩٣	٧ر٩١٤
۲۰۰۰	٨ر٦٠٤	٨ر٦٠	٨ر٦٢٠	٨ر٣٦	٨ر٦٦٣

گرمای ویژه حقیقی مولکولی با فشار پایا در فشار های مختلف

جدول ۲۶ هیدروژن

p(واحدجو)	۱	۲۵	۵۰	۱۰۰	۲۰۰
T°K					
۳۰۰	٦ر۸۹٦	٦ر۹۱	٦ر۹۲۵	٦ر۹۵	۷ر۳۱
٤۰۰	٦ر۹۷٤	٦ر۹۹	۷ر۰۰	۷ر۰٤	ر۳۰
۵۰۰	٦ر۹۹۲	۷ر۰۱	۷ر۰۲	۷ر۰٦	ر۲۹
٦۰۰	۷ر۰۰۸	۷ر۰۲	۷ر۰۳	۷ر۰۸	ر۲٦
۷۰۰	۷ر۰۳۵	۷ر۰۵	۷ر۰٦	۷ر۱۰	ر۲۵
۸۰۰	۷ر۰٦۹	۷ر۰۸	۷ر۱۰	۷ر۱۲	ر۲۵
۹۰۰	۷ر۱٤۱	۷ر۱٦	۷ر۱۸	۷ر۱۸	ر۲۵
۱۰۰۰	۷ر۲۲۰	۷ر۲۲۳	۷ر۲٤۸	۷ر۲٤۸	۷ر۲٤۸

گرمای ویژه حقیقی مولکولی بافشار پایا در فشار های مختلف

جدول ۲۷ گاز کربنیك

p(واحدجو)	۱	۲۵	۵۰	۱۰۰
T°K				
۳۰۰	۸ر۹۰۸	۱۱ر۰۳	۱۵ر۷۸	۱۸ر۱۳
۴۰۰	۹ر۸۸۵	۱۱ر۷	۱۵ر۳۸	۱۷ر۴
۵۰۰	۱۰ر۶۷۶	۱۲ر۲	۱۴ر۹۳	۱۶ر۷
۶۰۰	۱۱ر۳۲۴	۱۲ر۵۴	۱۴ر۴۸	۱۶ر۰
۷۰۰	۱۱ر۸۶۲	۱۲ر۷۸	۱۴ر۰۳	۱۵ر۳
۸۰۰	۱۲ر۳۰۲	۱۲ر۸۸	۱۳ر۶	۱۴ر۶
۹۰۰	۱۲ر۶۸۹	۱۲ر۹	۱۳ر۴	۱۳ر۹
۱۰۰۰	۱۳ر۰۰۵	۱۳ر۰۵	۱۳ر۶۱	۱۳ر۳۶
۲۰۰۰	۱۴ر۵	۱۴ر۵	۱۴ر۵۳	۱۴ر۵۶

جدول ٢٨

گرمای ویژه متوسط با فشار پایای آب مابین ٣٠٠ و T درجه که بو سیله قانون انشتین حساب شده

T°K	C_p	T°K	C_p	T°K	C_p
٣٠٠	٨ر٠٠٢	١٧٠٠	٩ر٧٧٢	٣١٠٠	١١ر٠٧٨
٤٠٠	ر٠٧٨	١٨٠٠	٩ر٨٩٦	٣٢٠٠	ر١٣٩
٥٠٠	ر١٧٢	١٩٠٠	١٠ر٠٠٩	٣٣٠٠	ر٢٠٤
٦٠٠	ر٢٨٤	٢٠٠٠	ر١٢٠	٣٤٠٠	ر٢٦٥
٧٠٠	ر٤٠٦	٢١٠٠	ر٢٢٧	٣٥٠٠	ر٣٢٣
٨٠٠	ر٥٣٦	٢٢٠٠	ر٣٣١	٣٦٠٠	ر٣٨٠
٩٠٠	ر٦٧١	٢٣٠٠	ر٤٣٠	٣٧٠٠	ر٤٣٠
١٠٠٠	ر٨١٠	٢٤٠٠	ر٥٢٤	٣٨٠٠	ر٤٨٧
١١٠٠	ر٩٥٢	٢٥٠٠	ر٦١٤	٣٩٠٠	ر٥٣٧
١٢٠٠	٩ر٠٩٥	٢٦٠٠	ر٧٠٢	٤٠٠٠	ر٥٨٣
١٣٠٠	٩ر٢٣٥	٢٧٠٠	ر٧٨٤	٤١٠٠	ر٦٢٧
١٤٠٠	٩ر٣٧٨	٢٨٠٠	ر٨٦١	٤٢٠٠	ر٦٧٣
١٥٠٠	٩ر٥١٦	٢٩٠٠	ر٩٣٤	٤٣٠٠	ر٧١٥
١٦٠٠	٩ر٦٤٥	٣٠٠٠	١٠ر٩٩٩	٤٤٠٠	ر٧٥٥

گاز ها را بیان کرد با این تفاوت که در جامدات چون مولکولهای یك جسم وضع مشخص و ثابتی دارند حرکت انتقالی برای آنها میسر نیست و درنتیجه گرمای ویژه انتقالی ندارند . از طرف دیگر سازمان بلوری اجسام جامدنیز مانع ازحرکت چرخشی است ولی نوش انها ممکن است و چون هر حرکت نوشی بطوریکه گفتیم معادل با دو درجه آزادیست پس ٦ درجه آزادی موجوداست وبنا بقضیه‌یکی پاری انرژی گرمای‌ویژه‌با گنج پایامساوی $\frac{R}{2}$ ٦ یاباواحد کالری ٥٫٩٨ = ١٫٩٨ × ٣ از طرف دیگر نسبت گرمای ویژه بافشار پایا وگنج پایا برای جسم جامد در حدود ١٫١ میباشد بااینطریق گرمای ویژه بافشار پایادر حدود ٦٫٤ ک . ه بوسیله قانون تجربی پتی‌و دولارنام داده شده بدست میآید

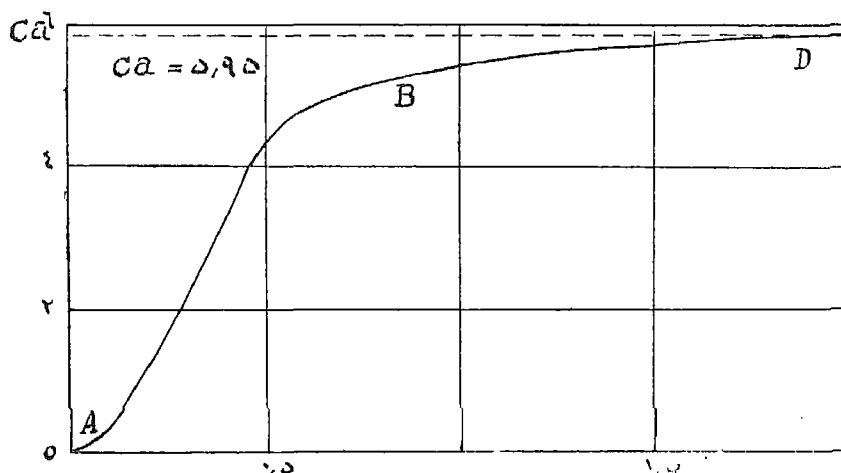
در مطالعه دقیق تر باید فورمول ١٣٩ را که برای گرمای‌ویژه نوشی‌بدست آوردیم بکار برد این فورمول برای مولکولی که میتواند در امتداد سه محور ارتعاش کند عبارتست از :

$$C_v = \frac{3R\, e^{\frac{-\nu}{kT}} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} = f\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \Phi\left(\frac{T}{\Theta}\right) \quad (161)$$

در حرارتهای زیاد فورمول بسمت حد $C_v = 3R = 3 \times 1{,}98$ میل میکند

منحنی نمایش تغییرات $C_v = \Phi\left(\frac{T}{\Theta}\right)$ از صفر مماس بر محور T

شروع شده و برای مقدار ۵٫۹۵ = C_V دارای خط مجانب میباشد

برای اغلب اجسام جامدمانند فلزات Θ خیلی کوچك است بنا براین برای مقادیر عادی T نسبت $\frac{T}{\Theta}$ بزرك است از اینرو این اجسام درحرارتهای معمولی‌حد اعلای گرمای‌ویژه‌راحائزند (قسمت BD) ولی برای اجسامیکه‌در آنها Θ بزرك‌است درحرارتهای عادی‌حداکثر گرمای‌ویژه حاصل نمیشودودراین‌حرارتها جسم درمنطقه AB از منحنی قرار دارد بنابراین گرمای ویژه آنها با افزایش دما اضافه میشود

شکل ۲۸

در واقع همانطور که در باره گاز ها گفته شد در اینجا نیز قضیه یکی‌باری انرژی فقط در اولین تقریب صادق است از جمله فورمول انشتین با فرض متوافـق

بودن نوشها تنظیم شده در صورتیکه حقیقتاً هر اتم دارای ارتعاشاتی با بس آمدهای مختلف میباشد و در یك محاسبه دقیق بـاید کلیه بس آمد ها ملحوظ گردد

دوبی Debye برای یافتن فورمولیکه درحرارتهای خیلی پست نیز نتایجی متوافق با نتایج تجربی بدست دهد فرض میکند که ارتعاشات شامل یك ارتعاش بنیادی وعده زیادی هم آهنك است که بر ارتعاش اصلی منطبقندو برای امکان محاسبه آن عده از ارتعاشات را که بس آمد آنها میان صفر و یك بس آمد مرزی ν_m است منظور میدارد و فورمول ذیل را برای محاسبه گرمای ویژه بدست میدهد

$$C_v = 3R \times \left[\frac{12}{\Theta_m^3} \int_0^{\Theta_m} \frac{\Theta^3 \, d\Theta}{e^{\Theta} - 1} - \frac{3\Theta_m}{e^{\Theta_m} - 1} \right] \qquad ۱۶۱$$

مقدار داخل کروشه را تـابع دوبی $D(\Theta)$ گویند. $\Theta = \frac{h\nu}{kT}$

در حرارتهای زیاد Θ و Θ_m هر دو کوچك اند و انتگرال بسمت واحد میل میکند و مقدار $C_v = 3R$ بدست میآید

برای مقادیر خیلی کوچك T مقادیر Θ و Θ_m بزرك است و کسر $\frac{3\Theta_m}{e^{\Theta_m} - 1}$ کوچك است و جز برای مقادیر خیلی کوچك ν مقدار e^{Θ} بزرك است بنا براین بیشتر انرژی مربوط به مقادیر کوچك ν است واصولا میتوان حداعلای انتگرال را بینهایت دانست نتیجه انتگرال رابطه

$$C_v = 3R \frac{12\pi^4}{15} \left(\frac{T}{\Theta_0}\right)^3 \qquad ۱۶۲$$

بدست میدهد چون Θ_0 مقداریست ثابت این رابطه را میتوان بشکل $C_v = aT^3$

نوشت بدینطریق در حرارتهای خیلی کم هنگام نزول دما گرمای ویژه به نسبت T^3 کم میشود . فورمول دوبی گر چه برای بسیاری از اجسام در حرارتهای پست صادق است معذالك چون محدود دانستن پس آمد ها بیك پس آمد مرزی ۲ مبتنی براساس نظری نیست و بعلاوه سازمان داخلی بلوری اجسام نیز ملحوظ نشده نمیتوان این فورمول را یك قانون نظری و عمومی دانست

فصل دوازدهم

گازهای فوق العاده رقیق

۷۲ ـ در فصول گذشته ضمن بیان خصایص عمومی گاز هـا در بسیاری مواقع ملاحظه کردیم که پاره ای از قوانین که در فشار های عادی در باره گاز ها صادق است در فشار های خیلی کم صادق نیست مثلا در جمله ۲۳ دیدیم که ضریب غلظت که در فشار های متوسط از تغییر فشار مستقل است در فشار های کـم به میزان فشار بستگی دارد و نیز متذکر شدیم که چون پویش آزاد با عکس فشار متناسب است پس در فشارهای خیلی کم میزان پویش آزاد زیاد میشود تا جائی که ممکن است در حدود یا بیشتر از ابعاد ظرف باشد در چنین حالتی تاثیر ضربه مولکولها به یکدیگر خیلی کم و ناچیز است و تنها تاثیر ضربه ها بجدار ظرف موثـر است ٠ از این رو میتوان پیش بینی نمود که بسیاری از پدیده هائیکه در تئوری سینتیک بر اساس ضربه های مولکولی مورد مطالعه قرار میگیرند هنگامیکه فشار فوق العاده کم و گاز خیلی رقیق باشد بدیده بنحو خاصی جلو گر میشود

بحث و تدقیق در باره خصائص گاز های رقیق منجر به حصول نتائج قابل توجهی شده است از این جمله است مطالعه در باره جریان گاز از لوله های موئی شکل ـ مطالعه در باب انتقال گرما در گازهای رقیق که بکشف پدیده های رادیومتری و پدیده های مشابه منجر شده ـ مطالعه تاثیر ضربه های مولکولی بجدار و چگونگی توزیع مولکولها پس از ضربه و همچنین موضوع التصاق مولکولهای گاز بجدار و تشکیل لایه های سطحی و یا جذب آنها (adsorbtion, absorbtion) ۰۰۰۰۰۰ از جمله پدیده هائی هستند که ممکن است از لحاظ خصائص گاز های فوق العاده رقیق مورد مطالعه قرار گیرند

۷۴ـ جریان گاز در لوله ها ـ وقتی که گازی از لوله ای عبور میکند لایه گاز که با دیواره تماس دارد مانند آنست که بدیواره چسبیده و تقریبا ثابت نگاه داشته میشود و هر چه بطرف مرکز لوله جلو رویم میزان جریان افزایش میابد

فرض کنیم مقطع لوله دایره ایست بشعاع R و طول لوله L باشد. گازی را در نظر گیریم که دریک فاصله r از محورلوله باسرعت v جریان دارد. برواحد سطح از استوانه گاز بشعاع r که بـا لوله دارای محور مشترک است نیروی اصطکاکی برابر $-\Upsilon \frac{dv}{dr}$ واردمیشود. چون سطح این استوانه مساوی $2\pi rL$ است تمام نیروی مذکور برابر است با $-2\pi rL\Upsilon\frac{dv}{dr}$

چنانچه جریان یکنواخت باشد بطوریکه حرکت بدون شتاب صورت گیرد تاثیر نیروی اصطکاک باید مساوی اختلاف فشاری باشد که بر دو انتهای لوله

وارد میشود .

چنانچه p_1 و p_2 فشار های وارد بر واحد سطح در دوانتهای اوله باشد باید داشته باشیم

$$-2\pi r L \gamma \frac{dv}{dr} = \pi r^2 (p_1 - p_2) \qquad ۱۶۳$$

$$dv = -\frac{(p_1 - p_2)}{2L\gamma} r.dr$$

$$v = A - \frac{(p_1 - p_2)}{4L\gamma} r^2 \qquad ۱۶۴$$

در این رابطه v معرف سرعت جریان و A پایای انتگرال است

چنانچه میان گاز و دیواره اوله لغزش روی ندهد برای $r=R$ باید داشته باشیم $v=o$ از این رو نتیجه میشود

$$A = \frac{(p_1 - p_2)}{4L\gamma} R^2$$

$$v = \frac{(p_1 - p_2)}{4L\gamma} (R^2 - r^2) \qquad ۱۶۵$$

کلیه حجم گاز که در واحد زمان از اوله عبور میکند برابر است باانتگرال

$$\int v.2\pi r dr$$

$$V = \int_0^R 2\pi v r.dr = \frac{\pi(p_1 - p_2)}{2L\gamma} \times \int_0^R (R^2 - r^2) r.dr = \frac{(p_1 - p_2) R^4}{8L\gamma} \qquad ۱۶۶$$

رابطه اخیر فورمول معروف پوازوی Poiseuille, است

با سنجش مقادیر R, L, p_1, p_2, V که بسهولت میسراست میتوان مقدار Υ را حساب کرد

تجربه نشان میدهد چنانچه لوله خیلی باریك باشد میزان جریان بیش از آنست که بوسیله فورمول فوق پیش بینی میشود ومانند آنست که گاز در نقاط تماس با دیواره میلغزد کوندت و واربورك (۲۸ م) Warburg, Kundt وجود این لغزش را ثابت کرده اند فرض کنیم v_0 سرعت لایه گاز باشد که با دیواره تماس دارد . این لغزش نیروی اصطکاکی روی گازوارد میکند که با v_0 و همچنین با سطح دیواره که لغزش روی آن روی میدهد متناسب است بنا بر این تمام نیروی اصطکاکی وارد بر گاز را میتوان بشکل ذیل نوشت که در آن e عددی است ثابت

$$2\pi R L e v_0 = \pi R^2 (p_1 - p_2) \qquad v_0 = \frac{p_1 - p_2}{2Le} R \qquad ۱۶۷$$

پایای A رابطه ۱۶۴ را باید طوری تعیین کنیم که برای $r = R$ $v = v_0$ باشد باین طریق برای سرعت v و حجم V مقادیر ذیل بدست میاید

$$v = \frac{p_1 - p_2}{4L\Upsilon}\left(R^2 - r^2 + \frac{2R\Upsilon}{e}\right) \qquad ۱۶۸$$

$$V = \frac{(p_1 - p_2)}{8L\Upsilon} R^4 \left(1 + \frac{4\Upsilon}{eR}\right) \qquad ۱۶۹$$

مقایسه رابطه اخیر با فورمول پوازویل Poiseuille نشان میدهد که در نتیجه لغزش مقدار جریان بیش از آنست که فورمول پووازویل پیش بینی میکند

تا موقعیکه R نسبت به $\frac{\gamma}{e}$ بزرگ باشد ضریب مذکور چندان تاثیری ندارد و جریان تابع قانون پوازویل و با R^4 متناسب است ولی موقعیکه R نسبت به $\frac{\gamma}{e}$ کوچك باشد این ضریب اهمیت یافته و بطوریکه در جمله بعد خواهیم دید جریان با R^3 متناسب میشود

ضریب $\frac{\gamma}{e} = \Psi$ را ضریب لغزش گویند . این ضریب درواقع خارج قسمت ضریب اصطکاك داخلی گاز (ضریب غلظت) به ضریب اصطکاك گاز روی دیواره است بنا براین مقدار آن به چگونگی برخورد مولکولها و طبیعت دیواره ها بستگی دارد .

چنانچه فرض کنیم دیواره کاملا صیقلی است انعکاس متقارن روی میدهد یعنی مولکول که به جدار برخورد میکند در موقع باز گشت در امتداد قرینه امتداد اولیه سیر میکند در چنین حالتی مولفه سرعت موازی با دیواره محفوظ مانده و امتداد مولفه سرعت عمود بر دیواره تغییر سو میدهد برای چنین انعکاسی فقط نیروی فشار عمود بر دیواره موثر است بالنتیجه سرعت روی سطح همان سرعت جریان در امتداد دیواره خواهد بود یا بعبارت دیگر نیروی اصطکاك وجود ندارد $e = 0$ گاز بدون اینکه تاثیری روی دیواره داشته باشد در لوله جریان میکند و سرعت آن در تمام نقاط یك مقطع یکسان است . ولی میدانیم که عملا اینطور نیست و نیروهای اصطکاکی وجود دارند بنا بر این باید مکانیزم دیگری برای انعکاس

در نظر گرفت ۰ بحث موضوع طولانی و خارج از حدود این کتاب استهمینقدر متذکر میشویم که بنا فرض ماکسوئل از یك عده مولکول کــه بسطح دیواره بر خورد میکنند f ـــ۱ آنها با انعکاس متقارن برگشته و بقیه با زوایای غیر مشخص که بستگی بـامتداد اولیه ندارد بر میگردد این امتداد ها کامــلا غیر مشخص و همه متساوی الاحتمالند

ماکسوئل مقدار عددی f را در حدود $\frac{1}{2}$ بدست آورده ولی از تجربیــات دقیقی که بعدا بعمل آمده برای f مقادیری مساوی یاخیلی نزدیك بواحد نتیجه شده است ۰

بلانکنستین (۷ب۴) Blankenstein ضریب لغزش میان یك عده از گاز ها و سطح برنجی را کــه روی آن اکسید نقره اندوده شده بوده است مستقیما اندازه‌گرفته‌وبرای f مقادیر ۱٫۰۰ ۱٫۰۰ ۰٫۹۹ ۰٫۹۸ بترتیب‌برای هلیوم هیدروژن اکسیـژن هـوا بدست آورده است ۰

میلیکان (۳۵ ب ۴) Milikan مقادیر ذیل را برای f پیدا کرده‌است

هوا یا انیدرید کربنیك روی برنج یا جیوه	۱
هوا روی روغن	۰٫۸۹۵
انیدریك کربنیك روی روغن	۰٫۹۲
هوا روی شیشه	۰٫۸۹

بطوریکه ملاحظه میشود f خیلی نزدیک بواحد و $1-f$ عملا صفر است بالنتیجه میتوان فرض کرد که امتداد سرعتها پس از برخورد کاملا غیر منظم و تمام جهات متساوی الاحتمالند و یا بعبارت دیگر در اثر ضربه مولکولها بطور غیرمنظم و در تمام جهات منتشر میشود در واقع مانند آنست که دیواره مولکولها را جذب کرده و مجددا آنها را در تمام جهات میفرستد

۷۴ ــ مطالعه جریان در فشار های خیلی کم ــ تا موقعیکه فشار گاز بقدر کافی زیاد باشد آزمایش صحت نتائج حاصل از فورمول ۱۶۹ را تائید میکند ولی برای فشار های خیلی کم باید فورمول اصلاح شود چون رابطه

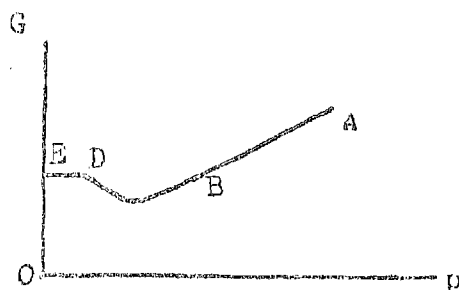
$$V = \frac{\pi(p_1 - p_2)}{8L\eta} R^4 \left(1 + \Psi \frac{1}{R}\right)$$

را در دانسیته ρ ضرب کنیم مقدار توده $G = V\rho$ گاز که از لوله عبور میکند بدست میآید چنانچه بجای ρ مقدار مساویش را از رابطه $P = \frac{1}{3}\rho C^2$ گذارده و بجای C نیز مساویش را از رابطه $MC^2 = 3RT$ که در آن M معرف توده مولکولی است بگذاریم نتیجه میشود

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

$$G = \frac{\pi(P_1 - P_2)}{8L\eta} R^4 \times \frac{M}{R_0 T} P\left(1 + 4\Psi \frac{1}{R}\right) \qquad ۱۷۰$$

در فورمول فوق R_0 معرف پایای گاز های کامل و R معرف شعاع لوله است

چون منحنی نمایش تغییرات G را نسبت به P رسم کنیم نظر باینکه در فشار های عادی جمله $\frac{4\Psi}{R}$ غیر قابل ملاحظه است منحنی خطی است مستقیم ولی موقعیکه فشار کم شود ضریب لغزش Ψ که با عکس فشار متناسب است بزرگ میشود بالنتیجه حاصل ضرب $P\left(1+\frac{4\Psi}{R}\right)$ که قبلا با نقصان فشار کم میشد اینك در موقع نقصان فشار زیاد میشود کنودسن (۲۷ م) Knudsen نشان داده که منحنی در واقع بشکل ۲۹ در میاید G از یك مینیموم گذشته ابتدا رو بافزایش میگذارد و چون فشار خیلی کم شود بسمت یك حد ثابتی میل میکند در واقع منحنی از سه قسمت تشکیل میشود

شکل ۲۹

قسمت AB معرف جریان است که بر طبق قانون پوآزویل Poiseuille صورت میگیرد

در قسمت BD لغزش دخالت دارد و بالاخره قسمت سوم که در آن G ثابت است و به دانسیته و غلظت بستگی ندارد. قسمت اخیر مربوط به حالتی است که فشار بقدری کم شده که پویش آزاد با شعاع R لوله قابل مقایسه یا بزرگتر از آنست در این صورت مکانیزم جریان با جریان معمولی که در آن ضربه های مولکولها به یکدیگر دخالت دارد کاملا متفاوت است

فرض کنیم سرعت جریان گاز در لوله نسبت به سرعت حرکت مولکولها ی کوچك است و بعلاوه سرعت مولکولها بر طبق قانون ماکسویل توزیع شده است عده مولکولها که در واحد زمان بر واحد سطح دیواره برخورد میکنند $\frac{1}{4}\rho c$ است (فورمول ۲۰ ب) سرعت متوسط در طول لوله در تمام نقاط گاز یکسان است چنانچه این سرعت را u_0 نامیم مقدار حرکت که از طرف مولکولها در نتیجه ضربه ها بدیواره داده میشود در واحد زمان مساوی است با :

$$2\pi R L \cdot \frac{1}{4}\rho c u_0$$

از طرف دیگر نیروی کلی که گاز را درلوله حرکت میدهد مساوی است با

$$\pi R^2 (p_1 - p_2)$$

بنا براین داریم

$$2\pi R L \cdot \frac{1}{4}\rho \bar{c} u_0 = R^2 (p_1 - p_2)$$

$$u_0 = \frac{2R(p_1 - p_2)}{\bar{c}\rho L} \qquad 171$$

توده G که از لوله عبور میکند عبارت است از $\rho u_0 \pi R^2 = G$ چون در این رابطه بجای u_0 مقدارش را از رابطه ۱۷۱ بگذاریم نتیجه میشود

$$G = \frac{2\pi R^3 (p_1 - p_2)}{\bar{c} L} \qquad 172$$

بطوریکه ملاحظه میشود G از تغییرات دانسیته و ضریب غلظت مستقل و با قوه سوم شعاع R لوله متناسب است

چون در فورمول بجای $\bar{c}$ مقدار مساویش

$$\bar{c} = \frac{2}{\sqrt{3\pi h}} = \frac{2}{\frac{\sqrt{M}}{\sqrt{2R_0T}}}$$

را بگذاریم نتیجه میشود

$$G = \frac{\pi R^4}{L}(p_1 - p_2)\frac{\sqrt{\pi M}}{\sqrt{2RT}} \qquad ۱۷۳$$

کنود سن ضمن مطالعه مفصل و دقیقتری فورمول

$$G' = \frac{8}{3\pi} G = \frac{4}{3}\sqrt{2\pi}\frac{\sqrt{M}}{\sqrt{R_0T}} \cdot \frac{R^3}{L}(p_1 - p_2) \qquad ۱۷۴$$

که با نتایج تجزیی بهتر وفق میدهد بدست آورده است

۷۵ ــ فشار سنج مولکولی دو شمن (Dushman)

عده مولکولهائیکه در واحد زمان بواحد سطح دیواره بر خورد میکند

(فورمول ۲۰ ب) $\frac{nC}{\sqrt{6\pi}} = \gamma$ است چنانچه u سرعت متوسط مولکولها

در امتداد دیواره در موقع ضربه باشد مقدار حرکت که بدیواره داده میشود

معادل است با

$$B = mu\frac{nC}{\sqrt{6\pi}}$$

با در نظر گرفتن روابط

$$P = \frac{1}{3} mnC^2 \qquad \frac{1}{3} MC^2 = RT$$

داریم

$$B = uP \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{2\pi RT}} \qquad ۱۷۵$$

بوسیله‌رابطه ۱۷۵ میتوان با سنجش مقدار حرکت B فشار P را تعیین‌کرد

فشار سنج دوشمن اصولا عبارت است از:

۱ — یك صفحه دائره ای شکل که بوسیله یك نخ کو آرتز آویزان شده و بطور افقی قرار گرفته است بوسیله آئینه کوچکی زاویه چرخش تعیین میشود

۲ — زیر صفحه اولی صفحه‌دیگری بطور موازی و بفاصله چند میلیمتر قرار دارد باین صفحه قطعه آهن‌ربائی متصل است و بدان وسیله‌چون‌دستگاه را در یك‌میدان مغناطیسی دوار قرار دهیم میتوان صفحه را با سرعت ثابتی در حول محوری که از امتداد نخ کوآرتز عبور میکند چرخاند تمام دستگاه در محفظه‌ای قرار دارد فشار داخل محفظه باید بقدر کافی کم باشد که بتوان فورمول ۱۷۵ را بکار برد .

از لحاظ تعدیم و برای ملاحظه خصوصیات دستگاه میتوان فورمول‌رابشکل

$$B = Kup \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{RT}} \qquad ۱۷۶$$

که‌در آن K مقدار ثابتی است نوشت این‌فورمول نیروئی را که بوسیله واحد سطح صفحه‌متحرك (درنقطه‌ای که سرعت آن u است) روی صفحه‌مقابل(صفحه ای که بنخ کوآرتز آویزان است) وارد میشود بدست میدهد . چنانچه ω سرعت زاویه صفحه متحرك و r فاصله یك نقطه این صفحه تا محورچرخش باشد

جمع مقادیر حرکت نیروهای مولکولی عبارت است از:

$$H = \int_0^r r.K.\omega r.p \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{RT}} 2\pi r.dr = \frac{K\pi r^4\omega p}{2} \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{RT}} \qquad ۱۷۷$$

صفحه فوقانی تحت تاثیر نیروی وارد بر آن باندازه زاویه θ میچرخد چنانچه ضریب پیچش (Constante de Torsion) نخ کوآرتز را A نامیم داریم

$$A\ \theta = \frac{K\pi r^4\omega p}{2} \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{RT}}$$

$$P = \frac{A}{\frac{1}{2} . K\pi r^4\omega \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{RT}}} \theta \qquad ۱۷۸$$

چنانچه سرعت ω ثابت باشد در دمای معینی داریم $P = D\theta$

با شنجس θ میتوان مقدار P را نتیجه گرفت

برای تعیین ضریب K کافیست دستگاه را برای فشار مشخصی بکار برده و میزان کنند (Etalonage) میتوان نیز با مطالعه خصائص صفحه ها و مکانیزم برخورد مقدار K را حساب کرده و فشار سنج را مانند یك فشار سنج مطلق بکار برد. بوسیله فشار سنج دوشدن میتوان فشار های خیلی کم و تا حدود یك ملیونیم میلیمتر جیوه را سنجید.

۷۶ــ عبور گاز از سوراخهای کوچك و تشکیل شعاعهای مولکولی

محفظه ای را در نظر گیریم که بوسیله دیواره ای بدو قسمت S_1 و S_2 تقسیم شده است. فشار داخل S_1 را P_1 و فشار داخل S_2 را p_2 نامیم. فرض کنیم

چنانچه روی دیواره مشترك دو قسمت سوراخی موجود باشد $p_1 > P_2$ گاز از محفظه S_1 به S_2 عبور میکند ، موقعیکه فشار زیاد و بالنتیجه پویش آزاد نسبت به ابعاد سوراخ کوچك است عبور گاز از محفظه S_1 به S_2 طبق اصول هیدرو دینامیك صورت میگیرد ولی هنگامیکه فشار بقدری کم شود که پویش آزاد در حدود یا بزرگتر از ابعاد سوراخ باشد مکانیزم جریان تغییر میکند در چنین حالتی دیگر نمیتوان پدیده را بوسیله قوانین هیدرودینامیك توضیح داد باید موضوع را بوسیله تئوری سینتیك مطالعه نمود

عده مولکولهائیکه در واحد زمان بواحد سطح برخورد میکنند

$$\gamma_1 = \frac{nC}{\sqrt{6\pi}}$$

(فرمول ۲۰ ب) چنانچه قسمتی از سطح منظور را برداریم مولکولهائیکه با این سطح برمیخوردند اینك از سوراخ عبور خواهند کرد چنانچه سطح سوراخ را ۱ نامیم در هر ثانیه باندازه $\gamma = \frac{nC}{\sqrt{6\pi}}$ مولکول از قسمت S_1 به S_2 میروند

بهمین طریق باندازه $\gamma' = \frac{n'C}{\sqrt{6\pi}}$ از قسمت S_2 به S_1 میروند

در روابط فوق n و n' معرف عده مولکولها در سانتیمتر مکعب و C سرعت مربعی متوسط است چون $n > n'$ است عده مولکولهائیکه از S_1 به S_2 میرود بیش از آنست که از S_2 به S_1 میرود و در هر ثانیه باندازه

$$\gamma - \gamma' = \frac{C}{\sqrt{6\pi}}(n - n')$$

بر عده مولکولهای قسمت S_2 اضافه میشود بنا براین توده گازی که بقسمت S_2 منتقل شده عبارتست از

$$G = m(n - n') = \frac{CA}{\sqrt{6\pi}}(mn - n'm) = \frac{CA}{\sqrt{6\pi}}(\rho - \rho')$$

چون بجای ρ و C مقادیرشان رانسبت به T و P بگذاریم نتیجه میشود

$$G = (p - p')\ A\ \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{2\pi RT}} \qquad (178)$$

توده گازی که منتقل میشود با اختلاف فشار در دو طرف سوراخ و با جذر توده مولکولی و عکس جذر دمای مطلق متناسب است

کنودسن (۲۷ م) آزمایشهای متعدد در این باب انجام داده از جمله با بکار بردن سوراخی بقطر ۰٫۰۲۵ میلیمتر روی نوار پلاتین بضخامت ۰٫۰۰۲۵ میلیمتر و با فشار هائی که تا ۰٫۱ میلیمتر جیوه میرسیده آزمایشهای متعدد انجام داده و ثابت کرده است تا موقعیکه پویش آزاد متوسط اقلا ده برابر ابعاد سوراخ است قوانین نظری فوق الذکر کاملا صادق است موقعیکه پویش آزاد از حدود مذکور کمتر شود مقدار گازی که خارج میشود کمی بیش از آنست که فورمول بدست میدهد و چون فشار زیاد و پویش آزاد کم شود جریان گاز تابع قوانین معمولی هیدرودینامیك میشود

چنانچه فشار فوق العاده کم باشد مولکولهائیکه از سوراخ خارج میشوند بدون مانع و برخورد بمولکول دیگر بحرکت خویش ادامه میدهند

میتوان بوسیله دیا فراگم های مناسب از مولکولهائیکه امتداد های مختلفی دارند یك عده که امتداد حرکت آنها در زاویه جسمی مشخصی محدود است جدا نمود . مولکولها خطوط مستقیم میپیمایند وهمانطور کهاشعهنور بقراری که در اپتیك هندسی دیدهایم روی پرده هائی که در مسیرشان قرار گیرند روشنائی و درصورت وجود مانع سایه و نیم سایه تشکیل میدهند اشعه مولکولی نیز در امتداد خطوط مستقیم سیر میکنند و بطوریکه در آزمایش دو نوایه (شکل ۱) دیدیم آثاریکه از خود روی دیواره های مانع باقی میگذارند کاملا شبیه بتصاویر حاصل از اشعه نورانی است با استفاده از این اشعه آزمایشهای متعدد و فوق العاده قابل توجه برای سنجش کمیتهای مولکولی و اثبات تجربی قوانین تئوری سینتیك انجام گرفته است پاره ای از این آزمایشها در فصول گذشته بنحو اختصار ذکر شده است

موضوع تشکیل شعاعهای مولکولی و قواعد مربوط بهآن بوسیله عده زیادی از دانشمندانازجمله لورنتز Lorentz فرایزر Frazer کلوزینگ Clausing ..... انجام گرفته است

۷۷ — رسانائی حرارتی در گاز های رقیق ـ هنگامیکه فشاربقدری کم باشد که پویش آزاد بیش از ابعاد ظرف شود مکانیزم انتقال گرما همانطور که در باره غلظت نیز متذکر شدیم تغییر میکند مولکولهای گاز که وسیله انتقال گرما هستند از یك طرف ظرف بطرف دیگر میجهند و با یك خیز گرما راازطرفی

بطرف دیگر منتقل میکنند بنا بر این تغییر درجه حرارت تدریجی در نقاط مختلف گاز وجود نخواهد داشت ومانند آنست که تمام گاز دارای دمای یکنواخت است • بحث موضوع مستلزم مطالعات خیلی طولانی در باره نحوه جذب و انتقال انرژی و مکانیزم بر خورد و حصول تعادل حرارتی میان مولکولهای گاز و دیواره است و ذکر آن خارج از حدود این کتاب میباشد طالبین را به مطالعه کار های کنودسن که شمه‌ای از آن ضمن جمله ۲۷ فهرست منابع مراجعه ذکر شده است مراجعه میدهیم

جدول ۲۹

برای محاسبات مربوط به پویش آزاد و مسائل مشابه

x	e^{x}	e^{-x}	x	e^{x}	e^{-x}
۰٫۰	۱٫۰۰۰۰	۱٫۰۰۰۰۰۰	۲٫۱	۸٫۱۶۶۲	۰٫۱۲۲۴۵۶
۰٫۱	۱٫۱۰۵۲	۰٫۹۰۴۸۳۷	۲٫۲	۹٫۰۲۵۰	٫۱۱۰۸۰۳
۰٫۲	۱٫۲۲۱۴	٫۸۱۸۷۳۱	۲٫۳	۹٫۹۷۴۲	٫۱۰۰۲۹۵
۰٫۳	۱٫۳۴۹۹	٫۷۴۰۸۱۸	۲٫۴	۱۱٫۰۲۳	٫۰۹۰۷۱۸
۰٫۴	۱٫۴۹۱۸	٫۶۷۰۳۲۰	۲٫۵	۱۲٫۱۸۲	٫۰۸۲۰۸۵
۰٫۵	۱٫۶۴۸۷	٫۶۰۶۵۳۱	۲٫۶	۱۳٫۴۶۴	٫۰۷۴۲۷۴
۰٫۶	۱٫۸۲۲۱	٫۵۴۸۸۱۲	۲٫۷	۱۴٫۸۸۰	٫۰۶۷۲۰۶
۰٫۷	۲٫۰۱۳۸	٫۴۹۶۵۸۵	۲٫۸	۱۶٫۴۴۵	٫۰۶۰۸۱۰
۰٫۸	۲٫۲۲۵۵	٫۴۴۹۳۲۹	۲٫۹	۱۸٫۱۷۴	٫۰۵۵۰۲۳
۰٫۹	۲٫۴۵۹۶	٫۴۰۶۵۷۰	۳٫۰	۲۰٫۰۸۶	٫۰۴۹۷۸۷
۱٫۰	۲٫۷۱۸۳	٫۳۶۷۸۷۹	۳٫۱	۲۲٫۱۹۸	٫۰۴۵۰۴۹
۱٫۱	۳٫۰۰۴۲	٫۳۳۱۸۷۱	۳٫۲	۲۴٫۵۳۳	٫۰۴۰۷۶۱
۱٫۲	۳٫۳۲۰۱	٫۳۰۱۱۹۴	۳٫۳	۲۷٫۱۱۳	٫۰۳۶۸۸۳
۱٫۳	۳٫۶۶۹۳	٫۲۷۲۵۳۲	۳٫۴	۲۹٫۹۶۴	٫۰۳۳۳۷۳
۱٫۴	۴٫۰۵۵۲	٫۲۴۶۵۹۷	۳٫۵	۳۳٫۱۱۵	٫۰۳۰۱۹۷
۱٫۵	۴٫۴۸۱۷	٫۲۲۳۱۳۰	۳٫۶	۳۶٫۵۹۸	٫۰۲۷۳۱۴
۱٫۶	۴٫۹۵۳۰	٫۲۰۱۸۹۸	۳٫۷	۴۰٫۴۴۷	٫۰۲۴۷۲۴
۱٫۷	۵٫۴۷۳۹	٫۱۸۲۶۸۴	۳٫۸	۴۴٫۷۰۱	٫۰۲۲۳۷۱
۱٫۸	۶٫۰۴۹۶	٫۱۶۵۲۹۹	۳٫۹	۴۹٫۴۰۲	٫۰۲۰۲۴۲
۱٫۹	۶٫۶۸۵۹	٫۱۴۹۵۶۹	۴٫۰	۵۴٫۵۹۸	٫۰۱۸۳۱۶
۲٫۰	۷٫۳۸۹۱	٫۱۳۵۳۳۵	۴٫۱	۶۰٫۳۴۰	٫۰۱۶۵۰۳

بقية جدول ٢٩

e^{-x}	e^{x}	x	e^{-x}	e^{x}	x
٠٫٠٠١٨٣٦	٥٤٤٫٥٧	٦٫٣	٠٫٠١٤٩٩٦	٦٦٫٦٨٦	٤٫٢
٠٫٠٠١٦٦٢	٦٠١٫٨٥	٦٫٤	٠٫٠١٣٥٦٩	٧٣٫٧٠٠	٤٫٣
٠٫٠٠١٥٠٣	٦٦٥٫١٤	٦٫٥	٠٫٠١٢٢٧٧	٨١٫٤٥١	٤٫٤
٠٫٠٠١٣٦٠	٧٣٥٫١٠	٦٫٦	٠٫٠١١١٠٩	٩٠٫٠١٧	٤٫٥
٠٫٠٠١٢٣١	٨١٢٫٤١	٦٫٧	٠٫٠١٠٠٥٢	٩٩٫٤٨٤	٤٫٦
٠٫٠٠١١١٤	٨٩٧٫٨٥	٦٫٨	٠٫٠٠٩٠٩٥	١٠٩٫٩٥	٤٫٧
٠٫٠٠١٠٠٨	٩٩٢٫٢٧	٦٫٩	٠٫٠٠٨٢٣٠	١٢١٫٥١	٤٫٨
٠٫٠٠٠٩١٢	١٠٩٦٫٦	٧٫٠	٠٫٠٠٧٤٤٧	١٣٤٫٢٩	٤٫٩
٠٫٠٠٠٨٢٥	١٢١٢٫٠	٧٫١	٠٫٠٠٦٧٣٨	١٤٨٫٤١	٥٫٠
٠٫٠٠٠٧٤٧	١٣٣٩٫٤	٧٫٢	٠٫٠٠٦٠٩٧	١٦٤٫٠٢	٥٫١
٠٫٠٠٠٦٧٦	١٤٨٠٫٣	٧٫٣	٠٫٠٠٥٥١٧	١٨١٫٢٧	٥٫٢
٠٫٠٠٠٦١١	١٦٣٦٫٠	٧٫٤	٠٫٠٠٤٩٩٢	٢٠٠٫٣٤	٥٫٣
٠٫٠٠٠٥٥٣	١٨٠٨٫٠	٧٫٥	٠٫٠٠٤٥١٧	٢٢١٫٤١	٥٫٤
٠٫٠٠٠٥٠٠	١٩٩٨٫٢	٧٫٦	٠٫٠٠٤٠٨٧	٢٤٤٫٦٩	٥٫٥
٠٫٠٠٠٤٥٣	٢٢٠٨٫٣	٧٫٧	٠٫٠٠٣٦٩٨	٢٧٠٫٤٣	٥٫٦
٠٫٠٠٠٤١٠	٢٤٤٠٫٦	٧٫٨	٠٫٠٠٣٣٤٦	٢٩٨٫٨٧	٥٫٧
٠٫٠٠٠٣٧١	٢٦٩٧٫٣	٧٫٩	٠٫٠٠٣٠٢٨	٣٣٠٫٣٠	٥٫٨
٠٫٠٠٠٣٣٥	٢٩٨١٫٠	٨٫٠	٠٫٠٠٢٧٣٩	٣٦٥٫٠٤	٥٫٩
٠٫٠٠٠٣٠٤	٣٢٩٤٫٥	٨٫١	٠٫٠٠٢٤٧٩	٤٠٣٫٤٣	٦٫٠
٠٫٠٠٠١٧٥	٣٦٤١٫٠	٨٫٢	٠٫٠٠٢٢٤٣	٤٤٥٫٨٦	٦٫١
٠٫٠٠٠٢٤٩	٤٠٢٣٫٩	٨٫٣	٠٫٠٠٢٠٢٩	٤٩٢٫٧٥	٦٫٢

بقیہ جدول ۲۹

x	e^{x}	e^{-x}	x	e^{x}	e^{-x}
٨ر٤	٤٤٤٧ر١	٠ر٠٠٠٢٢٥	٩ر٢	٩٨٩٧ر١	٠ر٠٠٠١٠١
٨ر٥	٤٩١٤ر٨	٠ر٠٠٠٢٠٣	٩ر٣	١٠٩٣٨	٠ر٠٠٠٠٩١
٨ر٦	٥٤٣١ر٧	٠ر٠٠٠١٨٤	٩ر٤	١٢٠٨٨	٠ر٠٠٠٠٨٣
٨ر٧	٦٠٠٢ر٩	٠ر٠٠٠١٦٧	٩ر٥	١٣٣٦٠	٠ر٠٠٠٠٧٥
٨ر٨	٦٦٣٤ر٢	٠ر٠٠٠١٥١	٩ر٦	١٤٧٦٥	٠ر٠٠٠٠٦٨
٨ر٩	٧٣٣٢ر٠	٠ر٠٠٠١٣٦	٩ر٧	١٦٣١٨	٠ر٠٠٠٠٦١
٩ر٠	٨١٠٣ر١	٠ر٠٠٠١٢٣	٩ر٨	١٨٠٣٤	٠ر٠٠٠٠٥٥
٩ر١	٨٩٥٥ر٣	٠ر٠٠٠١١٢	٩ر٩	١٩٩٣٠	٠ر٠٠٠٠٥٠
			١٠ر٠	٢٢٠٢٦	٠ر٠٠٠٠٤٥

جدول ۳۰

برای محاسبات مربوط به توزیع انرژی و گرمای ویژه و مسائل مشابه

x	e^{-x^2}	$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2}dx$	x	e^{-x^2}	$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2}dx$
۰٫۱	۰٫۹۹۰۰۵	۰٫۱۱۲۴۶	۱٫۶	۰٫۰۷۷۳۰	۰٫۹۷۶۳۵
۰٫۲	٫۹۶۰۸۰	٫۲۲۲۷۰	۱٫۷	٫۰۵۵۵۸	٫۹۸۳۷۹
۰٫۳	٫۹۱۳۹۳	٫۳۲۸۶۳	۱٫۸	٫۰۳۹۱۶	٫۹۸۹۰۹
۰٫۴	٫۸۵۲۱۴	٫۴۲۸۳۹	۱٫۹	٫۰۲۷۰۵	٫۹۹۲۷۹
۰٫۵	٫۷۷۸۸۰	٫۵۲۰۵۰	۲٫۰	٫۰۱۸۳۲	٫۹۹۵۳۲
۰٫۶	٫۶۹۷۶۸	٫۶۰۳۸۶	۲٫۱	٫۰۱۲۱۵	٫۹۹۷۰۲
۰٫۷	٫۶۱۲۶۳	٫۶۷۷۸۳	۲٫۲	٫۰۰۷۹۱	٫۹۹۸۱۴
۰٫۸	٫۵۲۷۲۹	٫۷۴۲۱۰	۲٫۳	٫۰۰۵۰۴	٫۹۹۸۸۶
۰٫۹	٫۴۴۴۸۱	٫۷۹۶۹۱	۲٫۴	٫۰۰۳۱۵	٫۹۹۹۳۱
۱٫۰	٫۳۶۷۸۸	٫۸۴۲۷۰	۲٫۵	٫۰۰۱۹۷	٫۹۹۹۵۹
۱٫۱	٫۲۹۸۲۰	٫۸۸۰۲۱	۲٫۶	٫۰۰۱۱۶	٫۹۹۹۷۶
۱٫۲	٫۲۳۶۹۳	٫۹۱۰۳۱	۲٫۷	٫۰۰۰۶۸	٫۹۹۹۸۷
۱٫۳	٫۱۸۴۵۲	٫۹۳۴۰۱	۲٫۸	٫۰۰۰۳۹	٫۹۹۹۹۲
۱٫۴	٫۱۴۰۸۶	٫۹۵۲۲۹	۲٫۹	٫۰۰۰۲۲	٫۹۹۹۹۶
۱٫۵	٫۱۰۵۴۰	٫۹۶۶۱۱	۳٫۰	٫۰۰۰۱۲	٫۹۹۹۹۸

جدول ۳۱

چند انتگرال که در محاسبات مورد لزوم است

$$\int_0^{\infty} e^{-hmu^2}\,du = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{hm}}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hmu^2}\,u\,du = \frac{1}{2hm}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hmu^2}\,u^2\,du = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{h^3m^3}}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hmu^2}\,u^3\,du = \frac{1}{2h^2m^2}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hmu^2}\,u^4\,du = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{h^5m^5}}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hmu^2}\,u^5\,du = \frac{1}{h^3m^3}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hmu^2}\,u^6\,du = \frac{15}{16}\sqrt{\frac{\pi}{h^7m^7}}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hmu^2}\,u^7\,du = \frac{3}{h^4m^4}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hmu^2}\,u^{2k}\,du = \frac{1.3\cdots(2k-1)}{2^{k+1}}\sqrt{\frac{\pi}{(hm)^{2k+1}}}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hmu^2}\,u^{2k+1}\,du = \frac{k!}{2(hm)^{k+1}}$$

تابش اجسام گداختہ

نظر باینکه برنامه ترمودینامیك در سال سوم رشته فیزیك دانشکده علوم شامل تئوری سینتیك گاز ها و مختصری درباب تابش اجسام گداخته است اینك که وسیله چاپ و نشر کتاب تئوری سینتیك فراهم شده لازم دید آن قسمت از مطالب تئوری تابش را که جزء برنامه سال سوم رشته فیزیك است ضمیمه کتاب مذکور نماید تا بدین وسیله دانشجویان برای این قسمت از درس خویش نیز وسیله مطالعه داشته و از تهیه جزوه بی نیاز گردند .

تئوری تابش ضمن کتابی مخصوص بتفصیل بحث و مطالعه شده و بمجرد یکه وسیله چاپ فراهم گردد بانتشار آن اقدام خواهد شد .

تابش اجسام گداخته

فصل اول

کلیات

۱ ـ تابش ـ هر جسمی که دمای آن بالا تر از صفر درجه مطلق باشد دارای خاصیت تابش است یعنی این جسم از خود شعاعهائی میتابد این شعاعها که در محوطه اطراف جسم منتشر میشوند دارای خواص چندی هستند از جمله :

الف ـ موقعیکه محوطه (فراگیر) مجاور جسم تابان شفاف و همگن است پر تو ها در امتداد خط مستقیم و با سرعت فوق العاده زیادی سیر کرده و دراین محوطه منتشر میشوند . این سرعت در خلاء مساوی ۳۰۰۰۰۰ کیلو متر در ثانیه و برای فراگیر های دیگر با ضریب انکسار فراگیر مز بور تغییر میکند

ب ـ پر تو ها حامل مقداری انرژی هستند (انرژی تابشی) که از جسم تابان خارج میشود . بوسیله گیرنده های مناسب که در مسیر پر تو ها قرار دهیم میتوان این انرژی را ضبط نموده و مقدار آنرا بسنجیم .

ج ـ هرگاه دمای جسم تابش کننده بقدر کفایت زیاد باشد پرتو ها نورانی هستند و اعصاب چشم را متاثر میکنند

د ـ بوسیله یك بیناب نما (اسپکتروسکپ) میتوان پرتو ها را بیك عده فروزه های ساده (فروزه یك رنك) تجزیه کرد این فروزه ها پدیده هائی هستند دوره ای و دارای دوره و طول موج و بسآمد مشخصی میباشند

میان کمیت های مذکور که آنها را بترتیب به T و λ و ν نمایش میدهیم و سرعت سیر پرتو ها رابطه

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = cT$$

بر قرار است .

اصل استقلال فروزه های یکرنك در باره فروزه های مذکور صادق است یعنی میتوان استدلال را بر این پایه قرار داد که در تابش کلی تمام فروزه ها بـا یکدیگر وجود دارند و در عین حال عمل هر فروزه مانند آنست که به تنهائی وجود داشته باشد .

طول موج فروزه های مرئی از ۰٫۴ میکرن تا ۰٫۸ میکرون است . بیناب مرئی از طرف طول موجهای کم بفروزه هـای فوق بنفش و از طرف طول موجهای زیاد بفروزه های پائین ترا از قرمز محدود است

از نقطه نظر ترمودینامیك تفاوتی میان فروزه های مرئی و فروزه هائیکه طول موج آنها کمتر از ۰٫۴ میکرن یا بیشتر از ۰٫۸ میکرن است قائل نمیشویم

چه همه این فروزه ها حامل انرژی هستندو این انرژی راممکنست بوسیلهٔ گیرندههای مناسب جذب و بگرما تبدیل نمود. هرچه دمای جسم تابان بیشتر باشدانرژی تابش شده بیشتر است. برای دماهای کمتر از ۵۰۰ درجه سانتیگراد پر توهامرکب از فروزه های غیر مرئی پائین تراز قرمز است . در حدود ۵۰۰ درجه فروزه های قرمزظاهر میشوند و بتدریج که دما بالا میرود رنگهای دیگر مانند زرد ـ آبی ـ بنفش وغیره ظاهر میشود هرچه دما زیاد شود نسبت فروزه های بنفش زیاد تر میشود

۳ ـ تابش حرارتی و تلاءلو ـ تابش اجسام را میتوان بدو دسته تقسیم نمود .

۱ ـ حالت جسم تابش کننده فقط بدمای آن بستگی دارد و انرژی تابش شده منحصرا منبعث از تحولات حرارتی جسم تابان است بعبارت دیگر در چنین جسمی فقط تغییر انرژی گرمائی ممکنست بظهور رسد یعنی جسم مذکور میتواند گرما از دست داده و یا گرما جذب کند . در چنین حالتی انرژی تابشی منبعث از این جسم فقط از گرمای موجود در آن سر چشمه میگیرد و انرژی که جسم جذب میکند بتمامه تبدیل بگرما میشود . چنین تابشی را تابش حرارتی خالص نامیم . چون این تابشها عموما بوسیله اجسام گداخته صورت میگیرد تابش حرارتی خالص را تابش گدازی یا تابش اجسام گداخته نیز مینامند .

۲ ـ ممکنست یک قسمت از تابش جسمی منبعث از انرژی هائی غیرازانرژی حرارتی باشد از قبیل انرژی الکتریکی ـ شیمیائی ... مانند تابشهائیکه در نتیجه

پدیده های تخلیه الکتریکی ـ فسفرسانی .... بنظر میرسد این دسته از تابشها را تحت عنوان کلی تابش لومینسانس نام میبریم . در اینجا تنها تابشهای حرارتی و قوانین آنها مورد بحث است موضوع تابش لومینسانس در کتاب جداگانه مطالعه خواهد شد .

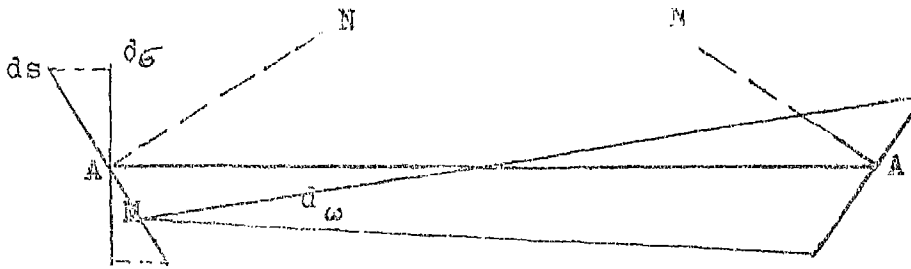
۳ ـ قدرت تابش ـ انرژی تابشی جسمی را میتوان بوسیله مقدار انرژی W که این جسم در واحد زمان (توان تابش) در فراگیر مجاور منتشر میکند سنجید . این انرژی بوسیله تمام فروزه های تابیده شده منتقل میشود اگر انرژی که بوسیله فروزه هائیکه طول موجشان ما بین λ و $\lambda + d\lambda$ است معادل $W_\lambda \, d\lambda$ باشد W_λ را تابش چشمه برای طول موج λ گویند .

چشمه ممکنست فروزه هائیکه دارای تمام طول موجهای مختلف باشند تابش کند انرژی W مساوی مجموع انرژی های فروزه های مختلف است یعنی

$$W = \int_0^\infty W_\lambda \, d\lambda \qquad (۳)$$

سطح کوچک dS از چشمه را در نظر میگیریم پرتو هائیکه از یک نقطه سطح dS منتشر میشود تشکیل مخروطی میدهند ، بوسیله یک میان بند (دیافراگم) که دارای سطح dS' است یکدسته پرتو ها را جدا میکنیم . فرض کنیم فاصله دو سطح dS و dS' نسبت بابعاد این دو سطح خیلی زیاد است بطوریکه امتداد کلیه پرتو های محصور در این مخروط با امتداد متوسط MM' خیلی نزدیک باشد و زاویه جسمی $d\omega$ مخروطیکه از پرتو های منبعث از یک نقطه غیر مشخص M واقع روی dS تشکیل میشود برای تمام نقاط سطح dS یکسان و مساوی $d\omega$ باشد

$$d\omega = \frac{ds'.Cos.i'}{r^2}$$

i و i' زوایائی هستند که عمود های وارد بر سطح ds و ds' باامتداد متوسط AA' تشکیل میدهد

شکل ۱

چون انرژی با خط مستقیم منتشر میشود اگر وضع و یا عظامت سطح ds' را بطوری تغییر دهیم که زاویه $d\omega$ تغییر نکند انرژی منتقل شده تغییر نخواهد کرد و میتوان آنرا بشکل $C.d\omega$ نمایش داد مقدار C بستگی به سطح ds و امتداد آن نسبت بامتداد متوسط AA' دارد از طرف دیگر بدیهیست که برای یك امتداد مشخص AA' و زاویه $d\omega$ انرژی تابیده شده با سطح ds چشمه (ویا با تصویر این سطح روی سطح عمود برامتداد متوسط AA')متناسب است یعنی $C = e.ds.Cos.i$ و بنا بر این انرژی منتقل شده را میتوان بشکل ذیل نمایش داد

$$dW = e.Cos.i.ds.d\omega \quad (۳)$$

ضریب e بطبیعت چشمه و حرارت آن و بـه امتداد متوسط AA' بستگی

به چشمه بستگی دارد این ضریب را قدرت تابش کلی چشمه در امتداد AA' نامند ضریب مذکور معرف مقدار انرژی است که در مدت یک ثانیه و در واحد زاویه جسمی و در امتداد عمود بر سطح تابان منتشر میشود

اگر قسمتی از این انرژی که بوسیله پرتو هائی که طول موجشان مابین λ و $\lambda + d\lambda$ است dW_λ باشد توانائی تابشی e_λ سطح ds در امتداد AA' و برای طول موج λ بوسیله رابطه ٤ مشخص میشود

$$dW_\lambda = e_\lambda . Cos. i. ds. d\omega . d\lambda \qquad ٤$$

$$e = \int_0^\infty e_\lambda . d\lambda$$

در روابط فوق توان W با واحد ارگ در ثانیه — طول موج با سانتیمتر — سطح ds با سانتیمتر مربع سنجیده میشود.

۴ــ بازگشت ــ پراکندگی ــ انتقال ــ جذب

وقتیکه مقداری انرژی تابشی بوسیله دسته پرتوی روی سطح جسمی وارد شود عموما به سه قسمت عمده تقسیم میشود یک قسمت از آن تغییر جهت داده و مطابق قوانین دکارت (در سطح تابش و با زاویه مساوی با زاویه تابش) در فراگیر اول بر میگردد قسمت دیگر در تمام جهات منتشر میشود و بالاخره یک قسمت داخل جسم میشود . قسمتیکه داخل جسم شده باز بدو قسمت میشود قسمتی از جسم عبور کرده و قسمتی هم در خود جسم باقی میماند

مقادیر نسبی قسمتهای مذکور با طبیعت جسم تغییر میکند. اگر تمام انرژی که در پرتو های تابشی وجود داشته در پرتو های بازگشته موجود باشد جسم را

باز گشت دهند کامل نامند . اگر انرژی تابشی بتمامه بطور یکنواخت در تمام امتداد ها پراکنده شود جسم را پراکنده کننده کامل گوئیم - انتقال دهنده کامل جسمی است که تمام انرژی تابشی را ازخودعبوردهدو بالا خره جذب کننده کامل جسمی را گویند که تمام انرژی تابشی را در خود نگاهدارد

در حقیقت هر سطح باز گشت دهنده فقط یکقسمت از انرژی را که روی آن تابیده شده است باز گشت میدهد نسبت انرژی باز گشته بانرژی تابش شده را قدرت انعکاس یاتوان باز گشت دهنده جسم گویند

یك جسم جذب کننده یکقسمت از انرژی را جذب کرده و یکقسمت از آن را باز گشت یا انتقال داده و یا پراکنده میکند نسبت انرژی جذب شده به انرژی تابشی را توان جذب جسم مذکور نامند • همچنین میتوان همگرهای مشابه برای اجسام پراکنده کننده و یا انتقال دهنده قائل شد. برای یك جسم مجموع همگرهای باز گشت و پراکندگی و جذب و انتقال آن مساوی واحد است

باز گشت دهنده کامل جسمی است که توان باز گشت دهنده آن یك باشد

جذب کننده کامل جسمی است که توان جذب آن یك باشد • جسم جذب کننده ای که توان جذب آن مساوی واحد باشد یعنی تمام فروزه هائیرا که باو میرسد (با تمام طول موجها) جذب کند یك جسم سیاه نامند • چون اجسامیکه در حرارت عادی سیاه بنظر میرسند قسمت عمده انرژی تابشی را جذب میکنند ازاینرو جذب کننده کامل را جسم سیاه نامیده اند نباید تصور کرد که رنك هر جذب کننده کاملی باید مطلقا سیاه باشد در جمله های بعد طرز ساختمان یك جسم سیاه کامل

و اهمیت آنرا از لحاظ تابشی خواهیم دید

۵ — **فشار تابشی** — بنا به تئوری الکترو ما نیتیك پر تو های نور منبعث از یك پدیده الکترومانیتیك میباشند ، در سطح عمود بر شعاع دو بردار متناوب (میدان مغناطیسی و میدان الکتر یسکی) موجود است وقتیکه یك دسته پر تو موازی روی جسمی وارد شود میدان الکترومانیتیك مذکور روی الکترونهای جسم نیروهائی وارد میکند که منتجه آنها را میتوان بفشاری تشبیه نمود که از طرف پر تو ها روی سطح وارد میشود این فشار را فشار تابشی گوئیم ، بااستفاده از قوانین الکترومانیتیك میتوان ثابت نمود که :

۱ — اگر جسمی بازگشت دهنده کامل باشدفشار تابشی همیشه بر سطح عمود بوده و امتداد فشار بزاویه تابش بستگی ندارد (منظور ما از زاویه تابش زاویه ایست که پر تو های ورودی با خطعمود بر سطح تشکیل میدهند) زیرا اشعه تابشی و اشعه باز گشتی تولید دو نیروی قرینه میکنند که منتجه آنها همواره بر سطح جسم عمود است ، نتیجه محاسبه نشان میدهد که مقدار این فشار مساویست با

$$P = I . Cos^2 i \qquad (۶)$$

I مقدار انرژی است که در یك سانتیمتر مکعب فضا ی مجاور سطح جسم موجود و موسوم است به چگالی انرژی ، این انرژی شامل انرژی تابشی وانرژی بازگشته میباشد i زاویه تابش است

۲ — اگرجسم بازگشت دهنده کا مل نباشد فشار تابشی بر سطح جسم عمود

نیست و دارای یك همنه مماس است . برای یك زاویه تابش مقدار این همنه مماس
با عکس قدرت انعکاس جسم متناسب است یعنی هرچه قدرت انعکاس بزرگتر باشد
همنه مماس کوچکتر است . هرگاه اشعه بطور عمود وارد شود $i=0$ در نتیجه

$$P = U$$

میتوان مقدار انرژی که بوسیله پر تو های آفتاب روی سطح یك سانتیمتر
مربع وارد میشود سنجید . مقدار آن در حدود ۲ کالری در دقیقه یا $1{,}5 \times 10^{6}$
ارك در ثانیه است این انرژی در یك استوانه ای محتوی است که سطح آن یك
سانتیمتر و ارتفاع آن باندازه سرعت سیر نور یعنی 3×10^{10} سانتیمتر استچگالی
انرژی برابر با

$$1{,}5 \times 10^{6} : 3 \times 10^{10} = 5 \times 10^{-5}$$

در سانتیمتر مکعب است چون در هر سانتیمتر بهمین اندازه انرژی بازگشت
شده موجود استپس

$$2 \cdot 5 \times 10^{-5} = 0{,}0001$$

یعنی فشار تابشی که بوسیله پر تو های آفتاب بطورعمود روی یك سانتیمتر
مربع از سطحی وارد شوند معادل ۰٫۰۰۰۱ باری است ، روی یك متر مربع این
فشار معادل یك باری خواهد بود گرچه این فشار فوق العاده کوچك است معذالك
تجربیات دقیقی که بوسیله عده‌ای از دانشمندان از جمله لوبدیو Lebedew
هول Hull نیکلس Nichols پوینتینك Poynting کروکس Crooks ....
بعمل آمده توافق نتیجه های تئوری و تجربی را بخوبی نشان میدهد

از جمله دستگاههائی که برای این منظور بکار میرود دستگاهی است که به بنام سازنده آن برادیو متر کروکس موسوم است ، داخل حبابی مثل حباب چراغ برق چرخ کوچکی که پره های آن از میکا است قرار دارد یکطرف پره ها را سیاه کرده اند و طرف دیگر آن صیقلی است نقاط اتکاء چرخ که از سوزن نازکی تشکیل شده خیلی کم و چرخ میتواند بآزادی حرکت کند (در پارهای دستگاهها پرههای مذکور بوسیله رشته کوارتز آویزان شده است .) هوای حباب را خالی کرده اند وقتیکه یک دسته پرتو روی پره ها وارد کنیم چرخ شروع بحرکت میکند بنا به فورمول ٦ موقعیکه اشعه بر سطح گیرنده عمود باشد فشار تابشی معادل چگالی انرژی است. در مجاورت یک سطح بازگشت دهنده انرژی تابشی و انرژی بازگشته هر دو موجود است درصورتیکه در مجاورت سطح جذب کننده (سیاه) فقط انرژی تابشی موجود است باینطریق روی دوسطح هر پره اختلاف فشاری ایجاد شده که باعث حرکت آن میشود

اگر فشار گاز در داخل آمپول متناسب نباشد نیروی دیگری ایجاد میشود موسوم به نیروی رادیو متری . چرخ ممکنست دراثر این نیرو بچرخد . چون سطح سیاه شده بیشتر انرژی جذب میکند دمای آن زیاد تر از دمای سایر قسمتهای دستگاه میشود. فرض کنیم فشار گاز داخلی موجود در آمپول بقدری باشد که پویش آزاد متوسط در حدود ابعاد حباب باشد . مولکولهائیکه روی پرههای سیاه وارد میشوند از دیواره آمپول برگشته و سرعت آنها بطور متوسط سرعت مربوط به دمای دیواره

است موقعیکه این مولکولها بصفحه سیاه برخورد نند دارای سرعتی میشوند که بطور متوسط معادل سرعت مربوط بدمای این سطح است چون این دما زیادتر از دمای سایر قسمتها است پس سرعت زیادتر خواهد شد . بطوریکه در تئوری سینتیك دیدیم فشار با سرعت متوسط زیاد میشود در نتیجه فشار روی این سطح زیاد تر از فشار وارد بر طرف دیگر است

پره ها ممکنست در نتیجه این اختلاف فشار بچرخش در آید • نیرو های رادیو متری که در یك دستگاه ایجاد میشود بازای مقادیر مختلف فشار داخلی تغییر میکند اگر فشار زیاد باشد برخورد های مولکولها خیلی زیاداست و اختلاف سرعت متوسط وجود نخواهد داشت اگر فشار کم باشد عده بر خورد ها کم و فشار روی پره ها وارد نمیشود از اینرو نیرو های راد یومتر ی برای فشارمناسبی دارای مقدار ماکزیموم میشوند این مقدار ماکزیمم از فشار تابشی بمراتب بیشتر است بنابر این برای سنجش فشارتابشی باید فشارگاز داخل آمپول راطوری میزان کرد که نیروهای رادیو متری کم باشد و تاثیر فشار تابشی راخنثی نکند بطوریکه متذکر شدیم تاثیر این دو نیرو روی سطوح سیاه و باز گشت دهنده بر عکس یکدیگر است تاثیر نیروهای رادیو متری روی سطح سیاه که بیشتر انرژی جذب کرده و در نتیجه بیشتر گر م میشود زیاد تر است در صورتیکه فشار تابشی روی سطح باز گشت دهنده زیادتر است زیرا این فشار با دانسیته انرژی متناسب است و دانسیته انرژی ر وی سطح اخیر شامل انرژی تابشی و انرژی باز گشته است • باوسائلی که فعلا موجود است ممکنست فشار های خیلی کم در حدود ۱۰۰۰ر۰ باری داخل حباب ایجاد کرد در چنین فشاری نیروهای رادیومتری غیر قابل ملاحظه و حرکت پره ها فقط تحت تاثیر فشار تابشی انجام میگیرد

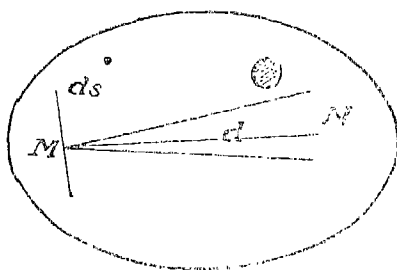
فصل دوم

تابش در یک محفظه بسته تکدما

۶ — تعادل پرتو ها در یک محفظه بسته تکدما — یک محفظه خالی بسته در نظر گیریم که دیواره آن برای پرتو ها غیر قابل نفوذ باشد ، داخل محفظه ممکنست اجسامی موجود باشند یا نباشند ، فرض میکنیم حالت دستگاه و پدیده های تابشی که در داخل محفظه ممکنست بروز کنند فقط بدما بستگی داشته و جز انرژی گرمائی هیچگونه انرژی دیگر بظهور نرسد ، درصورت موجود بودن این شرائط ممکنست اصل دوم ترمودینامیک را بکار برد

هر گاه دمای محفظه را پایا نگاه داریم دستگاه بالمال دارای حالت تعادلی خواهد بود ، در این حالت تمام قسمتهای آن دارای دمای مساوی بوده و این تعادل همواره برقرار خواهد ماند چه دستگاه محدود به یک چشمه گرما است و هیچگونه کاری در یافتن نمیماند چنانچه گرمای منبعی در قسمتهای خلاء محفظه و یا درمجاورت

اجسامیکه در آن موجود است و یا در مجاورت دیواره بگذاریم د ماسنج دمای واحدی نشان خواهد داد • در حقیقت صحیح تر آنست که حالت داخلی را یک حالت ایستانه (Stationnaire) نامیم نه حالت تعادل چه که هر نقطه در داخل محفظه را که در نظر گیریم لاینقطع پر توها از این نقطه عبور کرده و در تمام جهات منتشر میشوند

در داخل محفظه (شکل ۲) یك سطح کوچك ds و در اطراف امتداد متوسط AA' عمود بر این سطح یك زاویه جسمی $d\omega$ که راس M آن روی ds واقعست در نظر میگیریم بنابه آنچه در جمله قبل گفته شد اشعه مربوط به سطح

شکل ۲

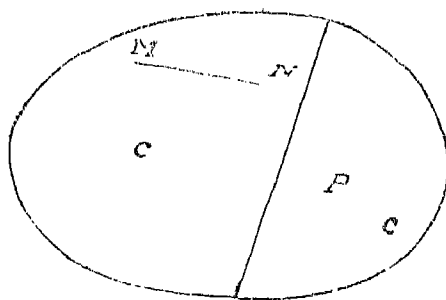
ds و محدوددر زاویه جسمی $d\omega$ به اندازه $dW = E.ds.d\omega$ توان تابشی منتقل میکنند قسمتی از این توان که مربوط به پر توهای با طول موج واقع بین λ و $\lambda + d\lambda$ است معادلست با

$$dW_\lambda = E_\lambda \, ds . d\omega . d\lambda \qquad ۷$$

$$E = \int_0^\infty E_\lambda \, d\lambda \qquad ۸$$

میخواهیم ثابت کنیم که ضریب E_λ بوضع و مکان نقطه M و سوی امتداد MN نسبت به دیواره های محفظه و طبیعت دیواره ها بستگی ندارد • برای این

منظور ثابت میکنیم که ممکنست شکل محفظه را بطور غیر مشخصی تغییر داد بدون اینکه حالت تابشی در نقطه M تغییر کند ، فرض میکنیم بتوانیم محفظه‌را بوسیله یك دیواره‌مسطح P بدو قسمت C و C' تقسیم کنیم (شکل ۳) هر دو سطح دیواره باز گشت دهنده کامل است چون فشار تابشی همیشه بر چنین‌سطحی عمود است اگر این دیواره را در امتدادسطح خود حرکت‌دهیم از طرف نیروهای تابشی هیچگونه کاری انجام نمیگیرد

وقتیکه دیواره P در جای خود قرار دارد دو قسمت C و C' از نقطه نظر تابشی از یکدیگر کاملا مجزی هستند چون‌این دو قسمت هر یك‌دارای شکل غیر مشخصی میباشند میتوان عبور از محفظه C بمحفظه C+C' را تغییر شکل غیر مشخص مطلوب دانست فرض کنیم دیواره P را بر داشته ایم و دستگاه دارای دمای T و در حال تعادلست این

شکل ۳

تعادل را حالت (۱) نامیم. دیواره را میگذاریم در هر یك از محفظه ها که اینك نیز دارای دمای T میباشند حالت تعادلی دست میدهد (حالت ۲) باید ثابت کنیم که حالت (۲) همان حالت (۱) است و تغییری حاصل نشده است

اگر حالت (۲) غیراز حالت (۱) باشد انتقال ناواگشتنی که‌در موقع‌گذاردن

دیواره بالا واسطه و بدون صرف کار انجام گرفته مستلزم کاهش انرژی قابل استفاده A است (صفحه ۶۷ کتاب گرما) و باید A از مقدار A_1 به مقدار A_2 منتقل شود ($A_2 < A_1$)

مجدداً دیواره را بر میداریم در اول فرض کردیم که حالت تعادل محفظه فقط تابع حرارت است چون درجه حرارت تغییر نکرده پس حالت (۱) مجددا و بلا واسطه بر قرار میشود ۰ A باز مقدار اولیه خود رادارا خواهد شد ولی در این انتقال A_1 به A_2 دستگاه مربوط بیك چشمه گرما است و هیچگونه کار خارجی انجام نگرفته و بنا باصل دوم ترمودینامیك انتقال ممکن نیست از اینرو لازم میشود که حالت (۲) با حالت (۱) مشابه باشد و در موقع گذاردن دیواره P وتغییرشکل محفظه هیچگونه تغییری در حالت تعادل محفظه حاصل نشده باشد ۰ میتوان با فرض اینکه جنس محفظه های C و C' متفاوت باشند استدلال فوق را تکرار کرد و ثابت نمود که تغییر جنس دیواره نیز تغییری در حالت تعادل نمیدهد ۰ بنا بر این گوئیم :

حالت تعادل تابشی در تهی در یك نقطه M و برای امتداد MN به طبیعت دیواره های محفظه و سوی آنها نسبت به نقطه M و امتداد MN بستگی ندارد یا بعبارت دیگر حالت تابشی از وضع و مکان نقطه M و امتداد MN نسبت به دیواره ها مستقل است

ضریب E_λ فقط بستگی بدمای T محفظه و طول موج λ داردایـن ضریب را

شدت ویژه تابش حرارتی خالص در تهی برای دمای T و طول موج λ نام نهاده اند ضریب E فقط بدما بستگی دارد و شدت ویژه تابش حرارتی در دمای T نامیده میشود

۷ ــ محاسبه انرژی تابش حرارتی ــ دراطراف نقطه M گنج کوچکی در نظر گرفته میخواهیم انرژی محتوی در این گنج که به پرتو هائی باطول موج میان λ و $\lambda+d\lambda$ مربوط است حساب کنیم

قسمتی از پرتو ها که در زاویه جسمی $d\omega$ محصورند و در امتداد MN عمود بر سطح ds سیر میکنند در هر ثانیه باندازه $E_\lambda.ds.d\omega.d\lambda$ انرژی از سطح ds عبور میدهند در انتهای یك ثانیه این انرژی در استوانه ایکه قاعده آن ds و ارتفاع آن c است (c سرعت سیر پرتو ها) یعنی دارای گنج $c.ds$ است منتشر میشود بنا بر این در واحد گنج باندازه

$$\frac{E_\lambda.ds.d\omega.d\lambda}{c.ds} = \frac{1}{c} E_\lambda.d\omega.d\lambda$$

انرژی موجود است. برای محاسبه تمام انرژی مربوط بهطول موج λ و در تمام امتداد ها کافیست که از عبارت فوق برای تمام امتداد ها (زاویه جسمی 4π) انتگرال بگیریم.

$$U_\lambda d\lambda = \frac{1}{c} E_\lambda.d\lambda.\int d\omega = \frac{4\pi}{c} E_\lambda.d\lambda \qquad ۹$$

بالاخره انرژی کلی مربوط بتمام طول موجها مساویست با

$$U = \int_0^\infty U_\lambda d\lambda = \frac{4\pi}{c} E \qquad ۱۰$$

چون E برای تمام امتداد هایکی است انرژی که در کنج یك و در مجاورت دیواره موجود است بسه قسمت مساوی تقسیم میشود یکی از این قسمتها عمود بر سطح و دو قسمت دیگر در سطح مماس بدیواره واقعند ولی دو قسمت اخیر روی سطح تاثیر ندارند فقط قسمت عمود بر سطح روی آن فشارمیآورد بنا براین مقدار فشار تابشی روی دیواره یك محفظه تهی در حال تعادل تکدما مساوی است با

$$P = \frac{U}{۳} = \frac{٤\pi}{۳c} E \qquad ۱۱$$

مقادیر P و U مانند E فقط تابع دما میباشند .

میتوان فشار P راجمع فشار هائیکه بوسیله فروزه های مختلف که درتابش کلی موجود است دانست در این صورت فروزه های با طول موج واقع میان λ و $\lambda + d\lambda$ فشاری وارد میکنند که مقدار آن برابر است با

$$P_\lambda . d\lambda = \frac{U_\lambda}{۳} = \frac{٤\pi}{۳c} E_\lambda . d\lambda \qquad ۱۲$$

P_λ و U_λ و E_λ تابع دما و طول موجند .

۸ — رابطه میان توان تابش و قدرت جذب ـ قانون کیرشهوف

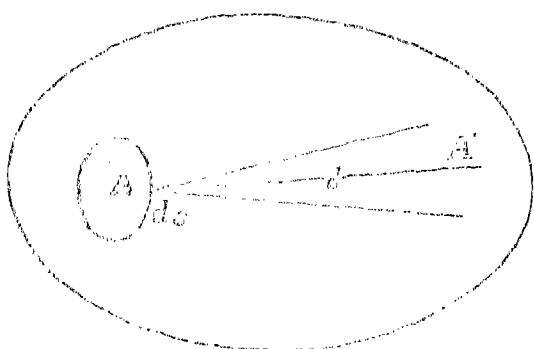
محفظه بسته خالی غیر قابل نفوذ برای پرتو ها که دارای دمای پایائیست در نظر میگیریم در داخل این محفظه یك جسم قرار دارد (شکل ٤) وقتیکه تعادل حاصل شد دمای جسم مساوی دمای دیواره های محفظه خواهد شد بنابراصل دوم ترمودینامیك این دما نباید تغییر کند بنا بر این جسم باید بقدریکه انرژی دریافت میکند همانقدر انرژی تابش کند . فرض کنیم e_λ و a_λ توان تابش و توان جذب جسم

مذکور در یك نقطه A و در امتداد AA' و برای طول موج λ باشد. سطح کوچك ds' اطراف نقطه A در نظر میگیریم پرتو هائیکه از ds' تابش شده و در زاویه جسمی $d\omega$ محتویند در هر ثانیه برای طول موج میان λ و $\lambda + d\lambda$

مقداری انرژی

$$dW_\lambda = e_\lambda . ds . d\omega . d\lambda$$

منتقل میکنند (ds عبارتست از تصویر ds' روی سطح عمود بر امتداد متوسط AA')

شکل ٤

همین دسته پرتو را در نظر گیریم که در جهت عکس سیر میکنند این دسته اشعه در یك نقطه‌تهی واقع در محفظه برای همان طول موج مقدار انرژی

$$dW'_\lambda = E_\lambda . ds . d\omega . d\lambda$$

منتقل میکنند (E شدت ویژه تابش حرارتی در تهی) قسمتی از این انرژی که بوسیله جسم جذب شده مساوی $a_\lambda dW'_\lambda$ و تفاوت انرژی که جذب شده و قسمتیکه از طرف جسم تابش شده عبارتست از

$$dW_\lambda - a_\lambda dW'_\lambda = (e_\lambda - a_\lambda E_\lambda) ds . d\omega . d\lambda \qquad ۱۳$$

اگر از عبارت فوق برای تمام سطح جسم و تمام امتداد ها وتمام طول‌موجها انتگرال بگیریم تفاضل کلیه انرژی جذب شده و انرژی تابش شده بوسیله جسم را

بدست میآوریم ولی بطوریکه گفتیم باید جسم همان اندازه که انرژی دریافت میکند همانقدر انرژی تابش کند پس انتگرال فوق باید مساوی صفر باشد

$$\iiint (e_\lambda - a_\lambda E_\lambda)\, ds.d\omega.d\lambda = 0 \qquad ۱۴$$

چون جسم غیر مشخص است تغییرات e_λ با وضع نقطه A و امتداد AA' وطول موج λ کاملا غیر مشخص واز تغییرات E_λ مستقل است انتگرال نمیتواند همیشه صفر باشد مگر آنکه جمله داخل پرانتز صفر باشد از این رو نتیجه میشود

$$E_\lambda = \frac{e_\lambda}{a_\lambda} \qquad e_\lambda - a_\lambda E_\lambda = 0 \qquad ۱۵$$

رابطه ۱۵ معرف قانون کیرشهوف است . چون E_λ فقط بستگی به دما و طول موج دارد میتوان قانون را بطریق ذیل بیان کرد

چنانچه توان تابش و توان جذب که هر دو بیك نقطه از سطح جسمی مربوط باشند در نظر گیریم برای امتداد و طول موج مشترك نسبت د و توان مذکور مقداری است ثابت که بستگی به طبیعت جسم و نقطه مورد نظر و یا امتداد مزبور ندارد و فقط بدمای جسم و طول موج بستگی دارد

۹ ــ تابش جسم سیاه ــ برای یك جسم سیاه بنا به تعریف توان جذب مساوی واحد است پس

$$E_\lambda = e_\lambda$$

توان تابشی یك جسم سیاه که در خلاء قرار گرفته باشد برای یك دما و یك

طول موج مشخصی مساوی شدت ویژه تابشی در تهی است برای همان دما و همان طول موج

چون E_λ به طبیعت جسم بستگی ندارد بنا براین توان تابشی یك جسم سیاه به طبیعت جسم و وضع ساختمان آن بستگی ندارد و میتوان گفت تابش جسم سیاه (نه تابش یك جسم سیاه بخصوص) و همچنین چون E_λ به امتداد اشعه بستگی ندارد پس توان تابشی جسم سیاه برای تمام امتداد ها یکسان است

بطوریکه قبلا دیدیم مقدارانرژی که سطح ds از جسم سیاه در زاویه جسمی dω و در امتدادی که زاویه i با عمود بر سطح تشکیل میدهد تابش میکند مساوی است با

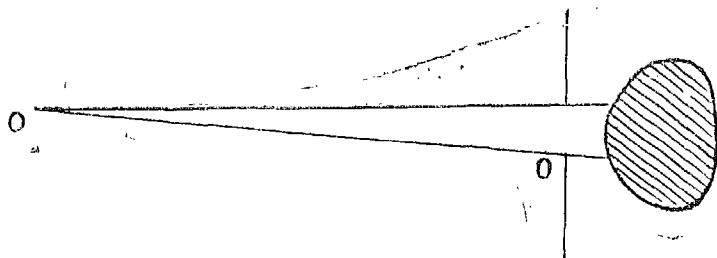
$$dW = e_\lambda . \text{Cos} . i . d\lambda . d\omega . ds$$

چون e_λ ثابت است پس انرژی که بوسیله واحد سطح در زاویه جسمی منظور تابش میشود با Cos.i متناسب است ۰ بیان فوق بیان قانون معروف بقانون لامبر Lambert است بنا بر این جسم سیاه از قانون لامبر تبعیت میکند ۰ میتوان صحت این قانون را نسبت به اشعه مرئی بسهولت ملاحظه نمود

چشم در نقطه O قرار دارد (شکل ٥) جسم سیاه تابان را پشت پرده قرار میدهند

اشعه از سوراخ O' خارج شده به چشم میرسد با این شرایط زاویه dω وجمله ds.cos.i ثابت است چون e_λ هم ثابتاست پس باید موقعیکه جسم پشت پرده تغییر مکان میدهد انرژی که بچشم میرسد یکسان باشد یعنی منظره جسم

تغییر نکند -وهمچنین اگر قانون لامبر صادق باشد یك جسم روشن کروی

شکل ۵

بـایـد مـانند یـك گرده مسطح بنظر آیـد تجربـه صحت مطـا اب فـو ق ر ا نشان میدهد

توان تابش کلی $E = \int_0^\infty E_\lambda . d\lambda$ یك جسم سیاه نیز از امتداد مستقل است انرژی که بواسطه سطح یك سانتیمتر مربع جسم سیاه ($ds = ۱$) دریك زاویه جسمی $d\omega$ تابش میشود عبارت است از

$$dW = E . Cos . i . d\omega$$

محاسبه کلیه انرژی که در تمام فضـا بوسیله واحـد سطح جسم سیاه منتشر میشود ممکن است بطریق ذیل انجام گیرد

تمام پرتو هائیکه با عمود AN (شکل ٦) زاویه ما بین i و $i+di$ تشکیل میدهند درفضای مابین دو مخروط که محور مشترکشان AN ونیم زاویه راس آنها یکی i ودیگری $i+di$ است محصورند زاویه جسمی که ازاین اشعه تشکیل میشود بوسیله سطح منطقه که دو مخروط مذکور در روی کره بشعاع واحد جدامیکنند

مشخص میشود پس

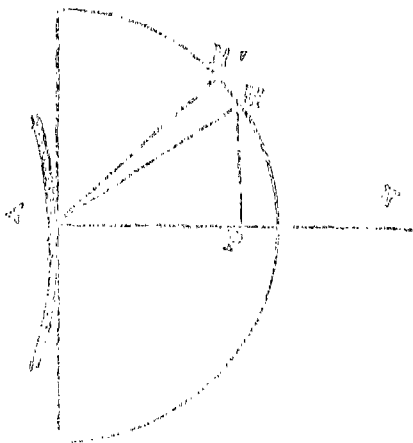
$$d\omega = 2\pi MP.MM' = 2\pi \text{Sin}.i.di$$

انرژی کلی که درواحد زمان بوسیله واحدسطح درتمام فضا تابیده میشود برابر

است با

$$W = 2\pi E \int_0^{\pi/2} \text{Sin}.i.\text{Cos}.di = \pi E \qquad \text{۱۶}$$

با استفاده از تشابه قدرت تابش جسم سیاه و شدت ویژه تابش در تهی میتوان

عملا جسم سیاه کامل ایجاد نمود • یك محفظه بسته کدری را در نظر گیریم که

دمای آن پایا و مساوی T باشد در

جدار ایـن محفـظه سوراخ خیلی

کوچکی تعبیه میکنـیم اگر یـك

پرتواز خارج داخل شود د ر نتیجه

تصادم با دیواره قسمتی از آن جذب

میشود قسمتی کـه منـعکس شود

بطرف د یـگر دیواره بر خـورده

مجددا بدو قسمت تقسیم شده قسمتی

شکل ٦

جذب و قسمتی منعکس میشود اگر اتفاقا در نتیجه یکی از این بازگشت ها بطرف

خارج رود میتوان در نتیجه انعکاس و جذبهای متعددی که در داخل محفظه صورت

گرفته است قسمت عمده انرژی جذب شده و مقدار خیلی کمی از آن با پرتوی

که خارج میشود همراه است قسمت عمده انرژی که در محفظه وارد شده درداخل جسم سیاه باقی مانده است و میتوان توان جذب را تقریبا واحد دانست

از طرف دیگرچون سوراخ کوچك در توزیع پر تو های داخلی محفظه تاثیر نمیکند یکدسته شعاع که در داخل سیر کرده و بسوراخ میرسند همیشه مربوط به شدت ویژه E_λ است که بدون تغییر بخارج میروند باین طریق سوراخ بمنزله یك سطح که دارای شدت تابشی E_λ است عمل میکند

در آزمایشگاه و کارگاههای صنعتی برای جسم سیاه یك استوانه ای که داخل آنرا سیاه کرده اند بکار میبرند استوانه بوسیله جریان الکتریکی یا با استفاده از دمای پایای انجماد یا میعان اجسام در دمای پایائی نگاه داشته میشود و بوسیله سوراخ کوچکی که درجدار استوانه مذکور تعبیه شده یکدسته اشعه تابشی راکه ازداخل استوانه خارج شده روی جسم گیر نده وارد میکند و بدین طریق انرژی تابشی را برای دمای مذکور اندازه میگیرند

۱۰ — اثبات تجربی قانون کیرشهوف برای اثبات تجربی قانون کیرشهوف باید مقادیر توان تابش و توان جذب را سنجید. این سنجش در واقع منجر بسنجش انرژی تابشی موجود در یکدسته پر تو میشود مثلا میتوان اشعه مورد نظر را روی یك صفحه فلزی که با دوده ذغال یا دوده پلاتین سیاه شده وارد کرد این صفحه سیاه اشعه را جذب میکند و بالنتیجه دمای آن بالا میرود با یك کوپل ترموالکتریك که بصفحه متصل کنیم افزایش دمای صفحه و بالنتیجه میزان انرژی جذب شده

را تعیین میکنیم • نظر باینکه سطح جذب کننده جسم سیاه کامل نیست تمام انرژی را جذب نکرده و توان جذب با طول موج فروزه هائیکه روی آن وارد میشود تغییر میکند ولی اگر نسبت دو انرژی را که هر دو مربوط به فاصله مشترك و کم دامنه ای از طول موج هستندمورد سنجش قرار دهیم تغییر توان جذب با طول موج در نتیجه های سنجش تاثیر مهمی ندارد و میتوان از این تغییر در اولین تقریب صرف نظر نمود • در هر حال باید بوسیله دیا فراگم های مناسب دسته اشعه محدود و مشخصی را جدا کرد و مقادیر I_S و I_0 را بدقت معلوم نمود • برای جدا کردن فروزه های مختلف عموماًمنشور هائیکه از کوآرتز یا فلورین ساخته‌شده‌اند بکار میبرند • میزان گشایش و جذب منشورهای مذکور رابوسیله آزمایشهای مقدماتی تعیین میکنند

هنگامیکه سنجش بوسیله اشعه مرئی صورت گیرد میتوان بجای صفحه سیاه اسپکتروفوتومتر بکار برد و با چشم شدت روشنائی دسته پرتوهای‌مختلف‌را مقایسه نمود و بدین وسیله مقادیر انرژی را که با شدت روشنائی متناسبند حساب کرد

نظر باینکه در بسیاری از حالات تابش حرارتی با تلئلو توام است تجربیاتیکه برای اثبات قانون کیرشهوف از لحاظ کمیت بعمل میآید فوق العاده مشکل است برای نمونه از آزمایشهائیکه در این زمینه بعمل آمده میتوان آزمایشهای روزن تال Rosenthal روی شیشه و کوآرتز و میکا و آزمایشهای فلوگر Pfluger را روی تور مالین نام برد

فلوگر در آزمایشهای خویش نور پلاریزه بکار برده میدانیم که چون چنین نوری روی تیغه تور مالین موازی با محور اپتیك وارد شود میزان جذب نسبت بـه امتداد های مختلف تغییر میکند و پر تو عادی از پر تو غیر عادی بیشتر جذب میشود موقعکه تیغه را حرارت دهیم تا سرخ شود باز خاصیت فوق موجود است بنا براین پر توهائیکه تیغه سرخ شده منتشر میکند نیز باید پلاریزه باشد و شدت پرتوعادی بیش از شدت پر تو غیر عادی باشد ، نتایج آزمایش پیش بینیها ی مذکور را ثا بت میکند ، فلوگر بوسیله اسپکتروفوتومتر برای فروزه هـای قرمز با طول موج معینی نسبت توان تابش و توان جذب ر ا هم برای پر تو های عادی و هم برای پر تو های غیر عادی سنجیده و نسبت ثابتی بدست آورده است

آزمایشهای بسیاری نیز برای اثبات نتایج حاصل از قانون کیرشهوف بعمل آمده که از لحاظ کیفیت صحت قانونرا بخوبی نشان میدهد

از رابطه $E_\lambda = \frac{e_\lambda}{a_\lambda}$ میتوان نتیجه گرفت چون E_λ محدود است اگر برای جسم معینی در یك دمای معینی توان جذب a_λ صفر باشد باید توان تابش e_λ جسم مذکور نیز صفر باشد بنا بر این **اگر جسمی بازگشت دهنده کامل یا پراکنده کننده کامل باشد لزوما باید توان تابش آن صفر باشد**

اگر توان تابش e_λ صفر نباشد توان جذب هم لزوما صفر نخواهد بود (E محدود است) بنا بر این اگر جسمی میتواند فروزه هـائی منتشر کند این جسم میتواند فروزهای مذکور را در همان دما جذب کند

عکس قضیه فوق صادق نیست زیرا ممکن است a_λ صفر نباشد ولی e_λ

صفر باشد (موقعیکه $E_\lambda = 0$)

بنا بر این میتوان گفت برای اینکه جسمی بتواند فروزه ئی تابش کند لازم وکافی است که این جسم بتواند فروزه مذکور را جذب کند و بعلاوه جسم سیاه نیز در همان دما فروزه مذکور را تابش کند

چون جسم سیاه در دمای عادی پر تو های مرئی نمیتابد بنا به قضیه مذکور هیچ جسمی در دمای عادی منیر نتواند بود (صرف نظر ازاجسامیکه دارای خاصیت تلئلو هستند که در اینجا مورد بحث نیست)

یك شیشه رنگی مقداری ازفروزه های طیف مرئی را جذب میکند (a_λ مساوی صفر نیست) ولی در دمای عادی هیچ فروزه مرئی تا بش نمیکند زیـرا جسم سیاه در این دمـا فروزه مرئی تابش نمیکند مثلا یك شیشه قرمز تمام اشعه سبز طیف مرئی را جذب میکند بنابراین توان جذبش برای فروزه های مذکور تقریبا مساوی واحد است ولی دردمای عادی شیشه قرمز نور سبز نمیتابد زیرا جسم سیاه در این دما نور سبز نمیتابد

جسم سیاه در حدود ۵۰۰ درجه شروع بسرخ شدن میکند حوالی ۱۰۰۰ درجه زرد میشود در حدود ۱۲۰۰ درجه سفید و هر چه دما بالا تر رود نسبت پرتو های بنفش زیاد میشود . یك جسم غیر مشخصی که توان جذب آن برای تمام پر تو ها زیاد باشد تقریبا در همان دما های مذکور برای جسم سیاه نورانی بنظر میرسدولی اگر توان جذب آن کم باشد خیلی دیرتر نورانی میشود یك جسمی که باز گشت دهنده کامل یاپراکنده کننده کامل باشددر هیچ دمائی تابش نمیکند اگرچند نقطه ازسطح یك تکه فلز صیقلی شده راکه جسمی است باز گشت دهنده ویایك قطعه چینی راکه جسمی است پراکنده کننده با دوده پلاتین سیاه کرده واجسام مذکور را در کوره الکتریکی حرارت

دهیم تاگداخته شود نقاط سیاه شده بیش از سایر قسمتهای سطح اجسام مذکور روشنائی منتشر میکنند و مانند نقاط درخشانی روی زمینه تاریکتر مشاهده میشوند همچنین یك جسم که انتقال دهنده کامل است تابش نمیکند

پیرو فسفات دو سدیم ذوب شده جسمی است که در اولین تقریب میتوان آنرا کاملا شفاف (انتقال دهنده کامل) دانست $(a=o)$ چنانچه مهره کوچکی از این جسم را بانتهای سیم پلاتین متصل کرده در کوره الکتریکی حرارت دهیم ملاحظه میکنیم هنگام ذوب قطره حاصل از پیروفسفات ذوب شده مرئی نیست (اشعه‌ای تابش نمیکند) در حالیکه سیم پلاتین کاملا در خشان است وقتیکه دمای کوره را کم کنیم قطره مذکور متبلور میشود چون در نتیجه تبلور وتشکیل شدن ورده های مطبق خاصیت شفافی جسم از بین رفته و کدر میشود در این حالت دیگر ضریب جذب صفر نیست و عملا هم مشاهده میشود که مهره مذکور ضمن سرد شدن چند لحظه اشعه قرمز منتشر میکند و از سیم پلاتین در خشان تر بنظر میرسد • چنانچه مجددا حرارت کوره را بالا بریم تا موقعیکه پیروفسفات ذوب نشده تا بش میکندودرخشان‌است بمجرد ذوب شدن شفاف‌شده و غیر مرئی میشود

بوسیله یك شعله که در آن بخارهای فلزی‌منتشر باشد تابش حرارتی انجام گرفته وطیف بامه‌ای (spectre de raies) تشکیل‌میشود• چنانچه بخار مزبور بخار سدیم باشد شعله زرد رنك و بامه مضاعف D تابش میشود • بنا به آنچه قبلا گفته شد چنین شعله‌ای‌باید بتواند فروزه های مربوط به بامه D را جذب کند

اگر یك دسته اشعه از چشمه S که طیف پیوسته تشکیل میدهد از شعله مذکور عبور داده سپس روی اسپکتروسکوپ وارد کنیم بخار های موجود در شعله فروزه های مربوط به باسه D را که درطیف پیوسته موجود است جذب میکنند ازطرف دیگرخود شعلهفروزه های مذکورراتابش میکند • فرض کنیم S یك قوس الکتریکی باشد توان تابش آن که تقریبا معادل توان تابش جسم سیاه با دمای ۳۵۰۰ درجه است بمراتب بیش از توان تابش شعله سدیم است (دما در حدود ۱۸۰۰ درجه) بنا براین شدت فروزه های مربوط به بامه D که بوسیله شعله تابش میشود کمتر از شدت طیف است چون در اسپکتروسکوپ نگاه کنیم بامه D را مانند خط تیره ای روی زمینه روشن حاصل از طیف D ملاحظه میکنیم • فرض کنیم دمای چشمه S کمتر از دمای شعله باشد اینك شدت فروزههای بامه D که بوسیلهشعله تابش شده بیش از شدت فروزههای مربوط به طیف S است و بامه D مانند خط روشنی روی زمینه تاریکتر حاصل از طیف S مشاهده میشود • میتوانچشمه S را طوری انتخاب کرد که بتوان دمای آنرا بتدریج زیاد کرد و تغییر شکل D را بسهولت مشاهده نمود این پدیده که به دیگرگونی بامه ها نامیده شده (renversement des raies) در بسیاری مواقع از جمله سنجش دمای شعله ها مورد استفاده قرار میگیرد

فصل سوم

توزیع انرژی در طیف جسم سیاه

۱۱ — قانون استفن بولتزمن — میخواهیم تابع $F(\lambda, T)$ که معرف توزیع انرژی در طیف جسم سیاه است پیدا کنیم یك محفظه استوانه‌ای شکل خالی در نظر گیریم ضریب جذب دیواره ها صفر نیست و دمای آنهارا میتوان باختیار میزان کرد دهانه استوانه بوسیله سنبه ایکه صفحه داخلی آن باز گشت دهنده کامل است بسته شده سنبه میتواند در اثر فشار تابشی تغییر مکان بدهد

حالت دستگاه که شامل محفظه و پرتوهای موجود در آنست بدو متغیر T (دمای مطلق) و v (حجم استوانه) بستگی دارد . فرض میکنیم تغییر مکان سنبه خیلی کم است بطوریکه فشار تابشی که در موقع حرکت بر آن وارد میشود با فشار تابشی در موقع سکون تفاوتی ندارد و بوسیله رابطه $P = \frac{U}{3}$ مشخص است در این رابطه U معرف چگالی انرژی است . انرژی کلی موجود در استوانه برابر

است با $W = Uv$

موقعیکه متغیر های T و v در یك انتقال‌واگشتنی‌کوچك باندازه dT و dv تغییر کنندانرژی داخلی‌استوانه‌باندازه dW تغییرمیکند . بناباصل اول‌ترمودینامیك میان کار و گرمای متبادل شده را بطه ذیل موجود است

$$dQ = dW + p.dv + C.dt \qquad ۱۷$$

C ظرفیت گرمائی محفظه و $C.dt$ گرمائیست که برای بالا بردن دمای محفظه بکار رفته است برای سهولت تحریر گرمای Q با واحد ارك منظور شده است .

چون در رابطه ۱۷ بجای W و P مقادیرشان را بگذاریم

$$dQ = d\,(Uv) + \frac{U}{۳}\,dv + C.dt$$

$$dQ = (v\frac{dU}{dt} + C)\;dT + \frac{٤}{۳}\,U.dv$$

$$dS = (\frac{v}{T}\,\frac{dU}{dt} + \frac{C}{T})\,dT + \frac{٤}{۳}\,U.dv$$

dS باید دیفرانسیل کامل باشد یعنی

$$\frac{\partial}{\partial v}(\frac{v}{T}\cdot\frac{dU}{dt} + \frac{C}{T}) = \frac{\partial}{\partial T}\,(\frac{٤}{۳}\cdot\frac{U}{T})$$

پس از اختصار با توجه باینکه C تابع حجم نیست نتیجه میشود

$$\frac{dU}{dt} = ٤\,\frac{dU}{T} \qquad ۱۸$$

$$\text{Log.}U = 4\,\text{Log.}T + \text{Log.}k$$

$$U = aT^4 \qquad ۱۹$$

اگر این رابطه را با رابطه ۱۰ مقایسه کنیم خواهیم داشت

$$E = \frac{aC}{4\pi} T^4 = AT^4$$

از طرف دیگر انرژی که بوسیله یك سانتیمتر مربع از سطح جسم سیاه در تمام فضا منتشر میشود برابر است با

$$W = E = \pi AT^4$$

بنا براین میتوان نوشت

$$W = 6T^4 \qquad ۲۰$$

نتیجه رابطه فوق را میتوان بشکل قانونی بدین طریق بیان کرد

کلیه انرژی که از طرف جسم سیاه بوسیله یك دسته اشعه معینی که دارای تمام طول موجها هستند تابش میشود با قوه چهارم درجه حرارت مطلق آن جسم متناسب است .

استفن در سال ۱۸۷۹ قانون فوق را با استفاده از نتایج تجربی پیشنهاد نمود پس از پنج سال بولتزمن با استفاده از اصول ترمودینامیك قانون را ثابت کرد در کتب ترمودینامیك پاره ای قانون را باسم قانون استفن و پاره ای تحت عنوان استفن بولتزمن نام برده اند .

۱۲ ــ اثبات تجربی قانون استفن ــ عده ای از محققین از جمله لومر

Lummer پرینگشهیم Peringsheim کورل بوم Kurlbaum فری Fery ... ... در دمـا های مختلف از ۱۰۰ تا حدود ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد تجربیات متعددی برای اثبات تجربی قانون فوق بعمل آورده اند نتایج حاصل صحت قانون را ثابت میکنند . معمولا تابش یك جسم سیـاه را که مربوط بمقادیر ثابتی از $d\omega$ و ds است روی گیرنده ایکه عمومـا صفحه فلزی سیاه شده است وارد میکنند و با سنجش تغییر درجه حرارت گیرنده (با کـوپل ترموالکتریك یا با بولومتر) میزان انرژی گرمائی جذب شده را تعیین میکنند

چنانچه دمای محفظه ایکه گیرنده در آن قرار دارد T_o و دمـای جسم سیاه مورد مطالعه T باشد میزان انرژی مورد سنجش برابر است با

$$W = A(T^4 - T_o^4) \qquad (۱۱)$$

اگر چنانچه دمای جسم سیاه نیز T_o بود گیرنده در دمای T_o در حـال تعادل میماند و بعبارت دیگر هنگامیکه بگیرنده مقدار انرژی $W' = AT_o^4$ میرسد گیرنده در دمای T_o در حال تعادل است . وقتیکه دمای جسم سیاه T باشد مقدار انرژی $W'' = AT^4$ دریافت میکند بنـا بر این افزایش دمـای گیرنده در نتیجه تبادل دو انرژی مذکور یعنی $W = A(T^4 - T_o^4)$ روی میدهد و نتیجه سنجش معرف انرژی W است پس برای اثبات قـانون کافیست ثابت شود نسبت $\frac{W}{T^4 - T_o^4}$ مقداریست پایا. عملاً دمای محفظه T_o درحدود دمای عادی مثلاً ۱۷ درجه سانتیگراد یا ۲۹۰ درجـه مطلق است چون T از سه

برابر T_o تجاوز کند میتوان از T_o^4 در مقابل T^4 صرفنظر نمود و نسبت $\frac{T^4}{W}$ را در نظر گرفت .

برای تعیین σ با دقت کافی باید گیرنده ای بکار برد که بتواند تمام انرژی را که روی آن وارد میشود با هر طول موجی که باشد جذب کند آزمایشهای متعدد در این باب بوسیله عده ای از دانشمندان از جمله تاد Todd والن دینر Valendiner کارل بوم Kurlbaum گرلاخ Gerlach مولن Moulin بوئر Bauer کین Keene ماریاکاخانویتس Maryakahanowicz انجام گرفته است نتایج حاصل اغلب متوافق و میان ۵ر۶ $\times 10^{-5}$ و ۵ر۹ $\times 10^{-5}$ محصور است میتوان عدد ۵ر۷۲ $\times 10^{-5}$ را برای مقدار قطعی پایای مذکور اختیار کرد . واحد های سنجش برای عوامل مختلفی که در فورمول دخالت دارد عبارتند از ارگ ـ ثانیه ـ سانتیمتر مربع ـ درجه سانتیگراد

۱۳ ــ استفاده از قانون استفن برای سنجش دما ــ بعلاوه موارد استعمالیکه قانون استفن برای تعیین انرژی تابشی دارد میتوان از این قانون برای سنجش دما های زیاد استفاده نمود

اثبات تجربی قانون استفن بطوریکه دیدیم منوط به امکان سنجش دمای چشمه با وسایل معمولی دما سنجی است ولی با توجه باینکه قانون استفن نتیجه ای از اصول ترمودینامیك است میتوان با اطمینان کامل منطقه بکار بردن قانون را بسط داده و با سنجش انرژی تابشی کلی یك جسم سیاه دمای مطلق آن جسم را حساب کرد

طرز ساختمان آذر سنج هائیکه بر اساس قانون استفن برای سنجش دمای کوره های صنعتی ساخته شده است در کتاب گرما (صفحه ٤١٥) مندرج است اینجا برای مثال قانون استفن را برای محاسبه دمای سطح خارجی خورشید بکار میبریم ٠

شعاع خورشید را R و فاصله متوسط زمین تا خورشید را r نامیم چنانچه خورشید را بجسم سیاه تشبیه کنیم بنا بقانون استفن هر سانتیمتر مربع از سطح تابش کننده باندازه $6T^4$ انرژی تابش میکند (درتمام‌جهات‌و برای‌تمام طول‌موجها) و کلیه انرژی که بوسیله‌تمام سطح کره‌خورشید تابش‌شده‌معادل $4\pi R^2 6 T^4$ خواهد بود ٠ کره بشعاع r در نظر گیریم که خورشید را احاطه کرده باشد چنانچه W مقدار انرژی باشد که بهر سانتیمتر مربع از سطح این کره میرسد تمام سطح آن باندازه $4\pi r^2 w$ انرژی دریافت خواهد کرد ٠ انرژی که بسطح کره رسیده همان انرژی است که آفتاب تابیده بنا بر این

$$4\pi R^2 6 T^4 = 4\pi r^2 W$$

$$T^4 = \frac{W}{6}\left(\frac{r}{R}\right)^2 \qquad ٢٢$$

آبت Abbot دورنو Dorno ویلسینك Wilsing مقدار انرژی w را که درهر ثانیه بزمین میرسدبدقت سنجیده‌اند بدون‌اینکه‌راجع به عواملیکه در میزان و تغییرات w در مواقع مختلف دخالت دارند وارد بحث شویم میتوان با درنظر گرفتن‌مقدارانرژی که بوسیله‌هوای‌جوجذب میشود w رامعادل٤٠ر٢ کالری

در دقیقه یا $10^{7}\times 4{,}18 \times \frac{2{,}04}{60}$ ارك در ثانیه محسوب داشت باتوجه باینکه قطر ظاهری

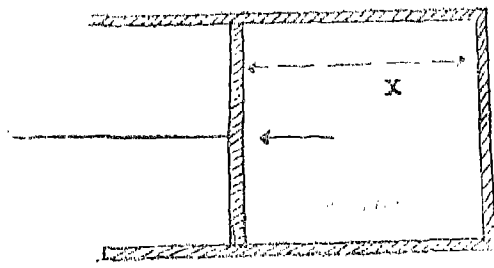
آفتاب ۳۲ دقیقه یا ۰۰۹۲ر۰ رادیان است برای $\frac{r}{R}$ مقدار ۲۱٤ نتیجه میشود چون

این مقادیر را در رابطه فوق بگذاریم خواهیم داشت

$$T = \sqrt[4]{6{,}52 \times 10^{10} : 5{,}72 \times 10^{-5}} = \sqrt[4]{1140 \times 10^{12}} = 5810\,°K$$

دمای فوق دمای جسم سیاهی است که در مکان خورشید قرار داشته باشد و همان اندازه انرژی بزمین بفرستد در واقع تابش خورشید کاملا مانند تابش جسم سیاه نیست زیرا توان تابشی آن بـا امتداد تغییر کرده و تابع قانون لامبر نیست برای اشعه مرئی توان تابشی در مرکز بیش از لبه های آنست . مطالعه چگونگی تابش خورشید مبحثی است مفصل (بکتاب تابش مراجعه شود .) در اینجامنظور ما فقط بیان یکی از موارد استعمال قانون استفن است .

۱۴ ــ قانون وین ــ وین با انضمام اصل دوپلر فیزو به نتایج حـاصل از اصول ترمودینامیك موفق شده‌است شرائطی را که تابع $F(\lambda, T)$ باید واجد باشد بدست آرد یك استوانه تهی درنظر گیریم که بوسیله سنبه‌ای بسته میشود (شکل ۷) فرض میکنیم تمـام دیواره های استوانه و همچنین قـاعده و سطح سنبه بـازگشت دهنده کامل باشند درچنین حالتی توان جذب و توان تابش آنها صفر است و نمیتوانند با فراگیر داخلی که مملو از تابش است گرما مبادله کنند چنانچه سنبه را بتدریج فرو بریم میتوان تابشها را بطور واگشتنی متراکم نمود . چنین بنظر میرسد تـابش

که در چنین محفظه‌ای درحال تعادل است میتواند غیر مشخص باشد مثلا اگر یك تابش یکرنگ درمحفظه واردشود این تابش الی الابد بحال خود باقی مانده بدون آنکه دیواره ها بتوانند چیزی به آن افزوده ویااز آن بکاهند

شکل ۷

ولی کافیست که در محفظه کوچکترین ذره جسم حقیقی M وجود داشته باشد تا میان تابشها و این جسم مبادله انرژی صورت گیرد ، زیرا ضریب جذب جسم M نمیتواند برای هیچ طول موجی کاملا صفر باشد، باتوجه بآنچه درباب قانون کریشهف گفته شد میتوان ثابت کرد که تعادل برقرار نمیشود مگر هنگامیکه تابش موجود در محفظه تابش عادی مربوط بدمای T جسم M باشد .

چنانچه تراکم تدریجی با حضور جسم M صورت گیرد تابش همواره با جسم M در حال تعادل باقی مانده و همان تابش عادی مربوط بدمای جسم خواهد بود .

اینك انتقال بی در رو شامل جسم M و تابش موجود در محفظه است و مترادف با تغییر دما و انرژی M میباشد ولی چون میتوان جسم M فوق‌العاده کوچکی اختیار کرد تغییرات انرژی آن در مقابل تغییرات انرژی تابشی موجود در محفظه غیر قابل ملاحظه است .

فرض میکنیم تابش موجود در محفظه تابش مربوط بدمای تعادل T باشد .

حجم محفظه و انرژی مربوط بواحد حجم را بترتیب v و U نامیم کلیه انرژی موجود در محفظه مساوی Uv است ـ انرژی U فقط تابع دماست ٠

چون حجم‌ودما باندازه dv و dT تغییر کند انرژی باندازه $Udv+vdU$ تغییر میکند ٠ در انتقال بی دررو مورد نظر این تغییر انرژی معادل کار pdv ـ است که در مقابل فشار تابشی انجام گرفته است چون $P = \frac{U}{3}$ نتیجه میشود

$$Udv + vdU = -\frac{U}{3}dv$$

$$\frac{4}{3}\frac{dv}{v} = -\frac{dU}{U} \qquad ۲۳$$

بنا بقانون استفن داریم

$$U = 6T^4$$

$$dU = 46T^3dT$$

$$\frac{dU}{U} = \frac{4dT}{T}$$

چون این مقدار $\frac{dU}{U}$ را در رابطه ۲۳ بریم نتیجه میشود

$$\frac{1}{3}\frac{dv}{v} = -\frac{dT}{T} \qquad ۲۴$$

با توجه باصل استقلال فروزه های تکفام میتوان استدلال فوق را نسبت بهر یك از فروزه ها بکار برد ولی هنگامیکه سنبه راتغییرمکان‌دهیم انعکاس روی‌جسمی که در حالت حرکت‌است صورت میگیرد و بنا بقانون دوپلر فیزو طول‌موج‌فروزه

منعکس شده تغییر میکند، فرض کنیم x فاصله سنبه از ته استوانه و x' سرعت آن باشد (x' خیلی کـوچك است) در نتیجه یك انعکاس هنجاری بنا بقانون دوپلرفیزو طول موج از λ به λ_1 تغییر میکند که‌در آن c سرعت‌سیر نوراست

$$\lambda_1 = \lambda \left(1 + \frac{2x'}{c}\right) \quad ۲۵$$

میتوان رابطه را بشکل $\lambda_1 = \lambda + h$ نوشت که در آن

$$h = 2\lambda \frac{x'}{c} \quad ۲۶$$

فروزه‌ایکه بطور هنجار بوسیله سنبه منعکس شده پس‌ازاینکه به ته استوانه رفته و بوسیله آن منعکس میشود یعنی طول $2x$ که دو برابر طول استوانه است میپیماید مجددا روی سنبه میتابد ، زمان لازم برای پیمایش این فاصله $\theta = \frac{2x}{c}$ ودرطول زمان t تعداد n بار انعکاس روی‌سنبه صورت‌میگیرد و طول‌موج‌باندازه nh تغییر میکند

$$n = \frac{t}{\theta} = \frac{ct}{2x} \qquad nh = \lambda \frac{x't}{x}$$

با توجه باینکه فقط $\frac{1}{3}$ انرژی در امتداد هنجار بر سنبه سیر میکند و $\frac{2}{3}$ دیگر در سطح عمـود بر ایـن امـتداد (موازی بـا سطح بازگشت دهنده) سیر میکند که طول موجشان تغییر نمیکند ، اگر انرژی تـابشی مورد مطالعه را کـه در ابتدا مربوط به فروزه های تکفام بوده در انتهای زمان t بوسیله U نمایش دهیم و $\Phi(\lambda)$ تابعی باشد که توزیع انرژی را در این محفظه نمایش میدهد [1]

شامل دو قسم انرژی است $\frac{1}{2}$ مربوط به تابشهای با طول موج $\lambda + nh$ و $\frac{2}{3}$ مربوط به تابشهای با طول موج λ است بنا بر این

$$U = \frac{2}{3}\,\Phi(\lambda) + \frac{1}{3}\,\Phi(\lambda + nh) \qquad ۲۷$$

چنانچه جمله دوم طرف راست رابطه فوق را بنا بقضیه نموهای محدود بسط دهیم نتیجه میشود

$$U = \frac{2}{3}\,(\lambda) + \frac{1}{3}\Phi(\lambda) + \frac{1}{3}nh\Phi'(\lambda) = \Phi(\lambda) + \frac{nh}{3}\Phi'(\lambda)$$

$$U = \Phi\left(\lambda + \frac{nh}{3}\right) \qquad ۲۸$$

از این رابطه چنین استنباط میشو د که انرژی کلی که در بدو امر مربوط به طول موج λ بود پس از زمان t مربوط به طول موج $\frac{nh}{3} + \lambda$ میشو د

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{nh}{3} \,:\, \lambda = \frac{1}{3}\,\frac{x't}{x}$$

$x't$ معرف تغییر مکان سنبه است و میتوان آنرا با Δx نمایش داد

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{3}\,\frac{\Delta x}{x} = \frac{1}{3}\,\frac{\Delta v}{v}$$

چون x' خیلی کوچك است تغییرات Δv و $\Delta\lambda$ نیز خیلی کـوچك است و میتوان نوشت

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{1}{3}\,\frac{dv}{v} \qquad ۲۹$$

و چون بجای $\frac{dv}{v}$ مقدارش را از رابطه ۲۴ بگذاریم

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = -\frac{dT}{T} \qquad ۳۰$$

$$\lambda T = cte. \qquad ۳۱$$

در تراکم تکدما طول موج هر فروزه ای به نسبت عکس دمای مطلق تغییر میکند . اینك میخواهیم انرژی فروزه هائیکه طول موج آنها میان λ و $\lambda + \Delta\lambda$ است حساب کنیم انرژی در هر سانتیمتر مکعب معادلست با $\frac{4\pi}{c} E_\lambda \cdot \Delta\lambda$ و فشار تابشی مساویست با $p = \frac{4\pi}{3c} E_\lambda \cdot \Delta\lambda$ انـرژی کلـی محتوی در استوانـه مساویست بـا

$$U = \frac{4\pi}{c} v E_\lambda \cdot \Delta\lambda$$

چنانچه بنویسیم در تراکم تکدما افزایش انرژی dU مربوط بکار $-pdv$ در یافت شده است نتیجه میشود

$$۳۲ \quad dU = \frac{4\pi}{c} v E_\lambda \Delta\lambda \left(\frac{dv}{v} + \frac{dE_\lambda}{E_\lambda} + \frac{d(\Delta\lambda)}{\Delta\lambda} \right) = -\frac{4}{3c} \pi v E_\lambda \Delta\lambda \frac{dv}{v}$$

تغییر نسبی $\frac{d\lambda}{\lambda}$ بستگی به مقدار طول موج نداشته و مساوی $-\frac{dT}{T}$ است همچنین است نسبت $\frac{d(\Delta\lambda)}{\Delta\lambda}$ از طرف دیگر $\frac{dv}{v} = -\frac{3dT}{T}$ بنابراین رابطه ۳۲ رامیتوان بشکل ذیل نوشت

$$-3\frac{dT}{T} + \frac{dE}{E} - \frac{dT}{T} = \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dE}{E} = 5\frac{dT}{T} \qquad ۳۳$$

$$\frac{E_\lambda}{T^5} = cte. \qquad ۳٤$$

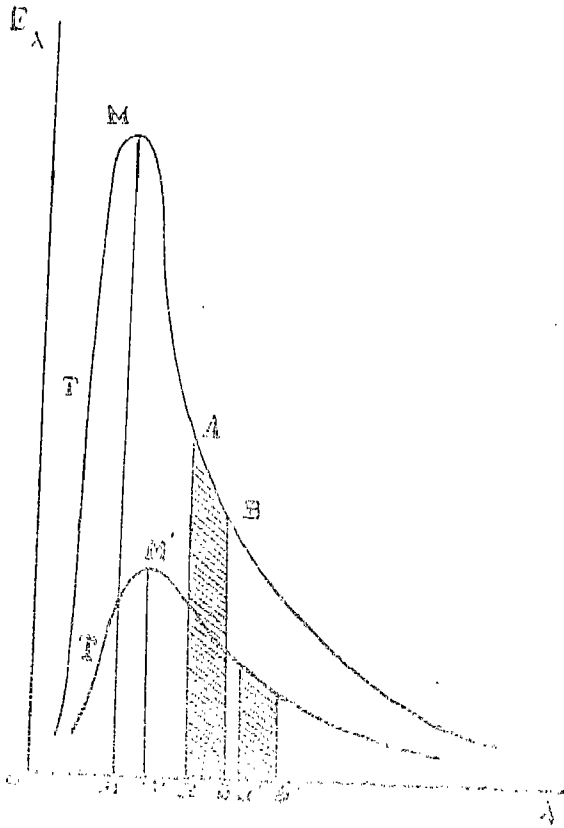
برای فروزه هائیکه طول موجشان به نسبت عکس دمای مطلق تغییر میکند توان تابش جسم سیاه به نسبت قوه پنجم دمای مذکور تغییر میکند .

با استفاده از قانونهای فوق میتوان موقعیکه منحنی توزیع انرژی مربوط به یك دمای T در دست باشد منحنی مربوط به دمای T' را بدست آورد

بنا بقانون اول داریم $\lambda T = cte. = \lambda' T'$ پس بهر طول موج λ در دمای T طول موج $\lambda' = \lambda \frac{T}{T'}$: در دمای T' مربوط است اگر توان تابش برای اولی در دمای T مساوی E_λ باشد توان تابش برای دومی در دمای T' مساوی $E_\lambda \left(\frac{T'}{T}\right)^5$ است زیرا

$$\frac{E_\lambda}{T^5} = \frac{E_{\lambda'}}{T'^5}$$

بنابراین برای ترسیم منحنی دوم کافیست که عرضها را بر خارج قسمت دو دمای مطلق تقسیم و طولها را در قوه پنجم خارج قسمت مذکور ضرب کرد . تعیین منحنی بدین طریق و انطباق آن با منحنی تجربی که برای دمای T' مستقیما رسم شود وسیله ای برای اثبات تجربی قانون وین است . در شکل های ۸ و ۹ منحنی های مربوط به چند دمای مختلف رسم شده است هریك از منحنی ها دارای یك ماکزیمم M مربوط به طول موج λ_m و یك قدرت تابش E_m میباشند . مطالب مذکور

تحت عنوان قوانین تغییر مکان وین و بشرح ذیل بیان میشوند :

شکل ۸

طول موجی که برای آن توان تابشی جسم سیاه ماکزیموم است به نسبت عکس دمای مطلق تغییر میکند

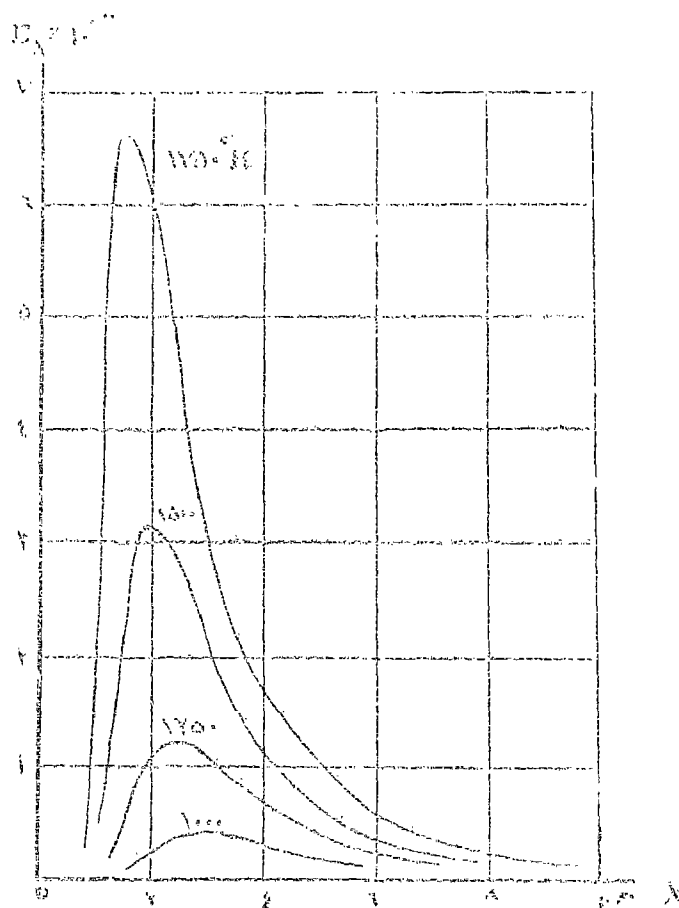
$$T\lambda_m = b$$

شدت تابشی ماکزیموم جسم سیاه به نسبت توان پنجم دمای مطلق تغییر میکند

$$E_m = BT^5$$

صحت قانون فوق بوسیله آزمایشهای متعددی که در دماهای مختلف از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد بعمل آمده ثابت شده است . چون طول موج را با میکرون و دما را بادرجه سانتیگراد سنجش کنیم برای را عدد ۸۸۵ را نتیجه میشود

هرچه دمای جسم سیاه زیاد تر شود طول موج m کمتر میشود m

مربوط باشعه آفتاب با در نظر گرفتن جذب جوی در حدود ۴۷ر۰ میکرون است برای چشمه‌ایکه دمای آن ۳۹۰۰ درجه باشد λ_m در حدود ۷۵ر۰ میکرن است برای چشمه های معمولی زمینی که دمای آنهاکمتراز۳۹۰۰ درجه است طول موج ماکزیموم در منطقه دون قرمز واقع و مرئی نیست

شکل ۹

۵۹ — فرمول پلانك بنا به قانون وین چنانکـه روی دو منحنی توزیع

انرژی مربوط بدو دمای مختلف دو نقطه انتخاب کنیم که برای هر دو نقطه حاصل ضرب λT یکی باشد مقادیر E_λ مربوط به این دو نقطه با قوه پنجم دمای مطلق متناسب است و یا بعبارت دیگر چنانچه مقادیر λ و T را طوری تغییر دهیم که حاصل ضرب λT ثابت ماند خارج قسمت $\frac{E_\lambda}{T^5}$ نیز ثابت خواهد ماند بنا بر این میتوان نوشت

$$\frac{E_\lambda}{T^5} = f(\lambda T)$$

$$E_\lambda = T^5 f(\lambda T) \qquad ۳۵$$

که در آن f فقط تابعی است از λT

چنانچه بنویسیم $\Phi(\lambda T) = (\lambda T)^5 f(\lambda T)$ رابطه ۳۵ را میتوان بشکل ذیل نوشت

$$E_\lambda = \lambda^{-5} \Phi(\lambda T) \qquad ۳۶$$

رابطه اخیر که بر اساس اصول ترمودینامیک بر قرار شده موقعی کامل خواهد شد که بتوان شکل تابع Φ را مشخص نمود

عده از دانشمندان از قبیل وین Wien تیزن Theisen لرد رایله Lord Rayleigh لومر Lummer یانک Janke و پلانک Planck فرمولهائی برای $\Phi(\lambda T)$ پیشنهاد کرده اند فرمولیکه چه در مقابل طول موجهای بزرگ و چه برای طول موجهای کوچک با نتایج تجربی بهتر وفق میدهد فرمول پلانک است

$$E_\lambda = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{T\lambda}} - 1} \qquad (۳۷)$$

مقادیر عددی پایا های C_1 و C_2 عبارتند از

$$C_1 = ۱٫۱۸۰ \times ۱۰^{-5}\ c.g.s$$

$$C_2 = ۱٫۴۳۲\ c.g.s. = ۱۱۳۲۰\ \text{میکرون درجه}$$

فرمول پلانك بر اساس نظریاتی که تئوری کوآنتا را تشکیل میدهند مبتنی است بیان مفصل آن خارج از حدود این جزوه است موضوع در کتاب تابش مورد مطالعه و بحث قرار گرفته طالبین را بمطالعه آن مراجعه میدهیم

جدول ۳۲ پایاهای فیزیکی عناصر

Z شماره اتمی	اسم عنصر	علامت اختصاری	وزن اتمی با فرض O = ۱۶ر۰۰	چگالی با گرام سانتیمتر مکعب I حالت مایع s حالت جامد	نقطه ذوب T°K	نقطه غلیان T°K در فشار ۷۶۰ میلیمتر	گرمای ویژه R دمای اطاق I ذوب یخ S تبخیراب	گرمای ذوب کالری/گرم
۱	۲	۳	٤	٥	٦	۷	۸	۹
۱	Hydrogen	H	۱ر۰۰۸۱	—	—	—	—	—
۲	Helium	He	٤ر۰۰۳	۰ر۱۳	—	—	—	—
۳	Lithium	Li	٦ر۹٤۰	۰ر٥۳٤	٤٥۹	>۱٦۷۰	I—S ۱ر۰۹۳	—
٤	Beryllium	Be	۹ر۰۲	۱ر۸۳	۱٥٥٤	۱۷۷۰	I—S ۰ر٤۲٥	—
٥	Boron	B	۱۰ر۸۲	۲ر٥	۲٥۰۰	تصعید ۳۷۷۰	I—S ۰ر۳۰۷	—
٦	Carbon (الماس / گرافیت)	C	۱۲ر۰۱۰	D ۳ر٥۲ G ۲ر۳	۳۷۷۰	٤٤۷۰	R ۰ر۱٦	—
۷	Nitrogen	N	۱٤ر۰۰۸	I ۰ر۷۹(۷۷K)	٦۳ر۷	۷۷ر٥	۰ر۰۲۸	—
۸	Oxygen	O	۱٦ر۰۰۰	s ۱ر۳۲ I ۱۳ر۷(۳۸K)	٥٤	۹۰ر۳	۰ر۳٥	—
۹	Flourine	F	۱۹ر۰۰	I ۱ر۱۱ (۸٦K)	٥۰	۸٦	—	—
۱۰	Neon	Ne	۲۰ر۱۸۳	؟	۲٤ر٥	۲۷ر۳	—	—
۱۱	Sodium	Na	۲۲ر۹۹۷	۰ر۹۷۱	۳۷۰ر۸	۱۱٥۰	I ۰ر۲۸۳	۲۷ر٥

بقیه جدول ۳۲

۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
۱۲	Magnesium	Mg	۲۴ر۳۲	۱ر۷۴	۹۳۲	۱۳۹۰	R-S ۰ر۲۴۷	۴۶ر۵
۱۳	Aluminium	Al	۲۶ر۹۷	۲ر۷۰	۹۳۰	۲۰۷۰	R-S ۰ر۲۱۷	۹۲ر۴
۱۴	Silicon	Si	۲۸ر۰۶	۲ر۳۲	۱۶۸۸	۴۷۷۰؟	R ۰ر۱۷	—
۱۵	Phosphorus	P	۳۱ر۰۲	۲ر۲۰ قرمز ۱ر۸۳ زرد	—	۶۶۰	R-S ۰ر۱۷ R ۰ر۲۰۲	۵
۱۶	Sulphur	S	۳۲ر۰۹	۲ر۰۷	۳۸۸	۷۱۷ر۸	R ۰ر۱۶۳	۹
۱۷	Chlorine	Cl	۳۵ر۴۵۷	I ۲ر۴۹	۱۷۱	۲۳۸ر۶	R ۰ر۲۲۶	—
۱۸	Argon	A	۳۹ر۹۴۴	I ۱ر۴ (۸۸K)	۸۵	۸۷	—	—
۱۹	Potassium	K	۳۹ر۰۹۶	۰ر۸۶۲	۳۳۵ر۷	۱۰۳۱	R ۰ر۱۹	۱۶
۲۰	Calcium	Ca	۴۰ر۰۸	۱ر۵۵	۱۱۲۴	۱۴۴۰	R ۰ر۱۴۹	—
۲۱	Scandium	Sc	۴۵ر۱۰	—	—	—	—	—
۲۲	Titanium	Ti	۴۷ر۹۰	۴ر۵	۲۰۱۳	—	R ۰ر۱۰۲	—
۲۳	Vanadium	V	۵۰ر۹۵	۶ر۰	۱۹۹۳	—	L-S ۰ر۱۱۵	—
۲۴	Chromium	Cr	۵۲ر۰۱	۷ر۱	۲۱۰۳	۲۴۷۰	I ۰ر۱۰۴	۳۲
۲۵	Manganese	Mn	۵۴ر۹۳	۷ر۳۹	۱۵۱۵	۲۱۷۰	L-S ۰ر۱۱۰	—
۲۶	Iron آهن	Fe	۵۵ر۸۴	۷ر۸۷	۱۸۰۳ ؟	۲۷۲۰	I ۰ر۱۰۴۵	۴۹

بقیہ جدول ۳۲

١	٢		٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
٢٧	Cobalt		Co	٥٨ر٩٤	٨ر٦	١٧٥٣	٣١٧٠	R–S ٠ر١٠٤	٥٨
٢٨	Nickel		Ni	٥٨ر٦٩	٨ر٩	١٧٢٥	٢٦٠٠؟	R–S ٠ر١٠٩	٦٥
٢٩	Copper	عس	Cu	٦٣ر٥٧	٨ر٩٣	١٣٥٦	٢٥٨٠	R–S ٠ر٠٩٣	٤٣
٣٠	Zinc	روی	Zn	٦٥ر٣٨	٧ر١	٦٩١	١١٩٠	I ٠ر٠٩٢	٢٦ر٦
٣١	Gallium		Ga	٦٩ر٧٢	٥ر٩٥	٣٠٣ر٤	—	R ٠ر٠٧٩	—
٣٢	Germanium		Ge	٧٢ر٦٠	٥ر٤٧	١٢٣٣	—	I-S ٠ر٠٧٤	—
٣٣	Arsenic		As	٧٤ر٩١	٥ر٧٣	—	٧٢٠ تصعید	I S ٠ر٠٨	—
٣٤	Selenium		Se	٧٨ر٩٦	٤ر٨ غیر بلوری ٤ر٥ بلوری	٤٩٠	٩٦٠	٠ر٠٩٥ ٠ر٠٨٤	—
٣٥	Bromine		Br	٧٩ر٩١٦	I ٣ر١٠٢	٢٦٥ر٩	٣٣٢	S ٠ر٠٨٤ IR ٠ر١٠٧	١٦
٣٦	Krypton		Kr	٨٣ر٧	I ٢ر١٦	١٠٤	١٢١ر٥	—	—
٣٧	Rubidium		Rb	٨٥ر٤٨	١ر٥٣٢	٣١١ر٧	٩٦٩	٠ر٠٨	—
٣٨	Strontium		Sr	٨٧ر٦٣	٢ر٥٤	١٠٤٤	١٤٢٣	—	—
٣٩	Yttrium		Y	٨٨ر٩٢	٣ر٨ ؟	—	—	—	—
٤٠	Zirconium		Zr	٩١ر٢٢	٦ر٥	c. ١٩٧٠	—	I—S ٠ر٠٦٧	—

بقیه جدول ۳۲

۱	۲	۳	٤	٥	٦	٧	٨	٩
٤١	Niobium (Columbium Cb)	Nb	٩٢ر٩١	٨ر٥	١١٢٣	–	–	–
٤٢	Molybdenum	Mo	٩٥ر٩٥	١٠ر٠	٢٧٢٠؟	٣٤٧٠ ؟	٠ر٠٧٢ R-S	–
٤٣								
٤٤	Ruthenium	Rn	١٠١ر٧	١٢ر٣	٢١٧٠؟	٢٧٩٠؟	٠ر٠٦١ I-S	–
٤٥	Rhodium	Rh	١٠٢ر٩١	١٢ر٤٤	c. ٢٢٤٠	٢٧٤٠؟	٠ر٠٥٨ R-S	–
٤٦	Palladium	Pd	١٠٦ر٧	١١ر٤	١٨٢٢	٢٨١٠	٠ر٠٥٩ R-S	٣٦
٤٧	Silver نقره	Ag	١٠٧ر٨٨٠	١٠ر٥	١٢٣٣ر٧	٢٢٢٨	٠ر٠٥٦ R-S	٢٢
٤٨	Cadmium	Cd	١١٢ر٤١	٨ر٦٤	٥٩٤	١٠٥١	٠ر٠٥٥ R	١٤
٤٩	Indium	In	١١٤ر٧٦	٧ر٣	٤٢٨	١١٢٠؟	٠ر٠٥٧ I-S	–
٥٠	Tin	Sn	١١٨ر٧٠	٧ر٢٩	٥٠٥	٢٥٤٠	٠ر٠٥٤ R	١٤ر٦
٥١	Antimony	Sb	١٢١ر٧٦	٦ر٦٨	٩٠٣	١٧١٠	٠ر٠٥٠ R	٢٤ر٣
٥٢	Tellurium	Te	١٢٧ر٦١	٦ر٢٥	٧٢٣	١٦٦٠	٠ر٠٤٨ R-S	–
٥٣	Iodine	I	١٢٦ر٩٢	٤ر٩٥	٣٨٦	٤٥٧ر٦	٠ر٠٥٤ R-S	١٢
٥٤	Xenon	Xe	١٣١ر٣	l ٣ر٥	١٣٣	١٦٤	–	–
٥٥	Caesium	Cs	١٣٢ر٩١	١ر٨٧	٢٩٩ر٦	٩٤٣	٠ر٠٤٨ R	–

بقیه جدول ۳۲

۱	۲	۳	٤	٥	٦	٧	٨	٩
٥٦	Barium	Ba	١٣٧٫٣٦	٣٫٧٥	٩٧٧	١٤١٠	R ٠٫٠٧	—
٥٧	Lanthanum	La	١٣٨٫٩٢	٦٫١٢	١٠٩٩	—	I S ٠٫٠٤٥	—
٥٨	Cerium	Ce	١٤٠٫١٣	٦٫٠٢	٨٩٦	١٦٧٠	I-S ٠٫٠٤٥	—
٥٩	Praseodymium	Pr	١٤٠٫٩٢	٦٫٤٨	١٢١٣	—	—	—
٦٠	Neodymium	Nd	١٤٤٫٢٧	٦٫٩٦	١١١٣	—	—	—
٦١								
٦٢	Samarium	Sm	١٥٠٫٤٣	٨٫٨	١٦٢٣	—	—	—
٦٣	Europium	Eu	١٥٢٫٠	—	—	—	—	—
٦٤	Gadolinium	Gd	١٥٦٫٩	٥٫٩١	—	—	—	—
٦٥	Terbium	Tb	١٥٩٫٢	—	—	—	—	—
٦٦	Dysprosium	Dy	١٦٢٫٤٦	—	—	—	—	—
٦٧	Holmium	Ho	١٦٣٫٥	—	—	—	—	—
٦٨	Erbium	Er	١٦٧٫٢	٤٫٧٧	—	—	—	—
٦٩	Thulium	Tm	١٦٩٫٤	—	—	—	—	—
٧٠	Ytterbium	Yb	١٧٣٫٠٤	٥٫٥	—	—	—	—
٧١	Lutecium	Lu	١٧٥٫٠	—	—	—	—	—

بقیہ جدول ۳۲

۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
۷۲	Hafnium	Hf	۱۷۸ر۶	—	—	—	—	—
۷۳	Tantalium	Ta	۱۸۰ر۸۸	۱۶ر۶	۳۰۷۳؟	—	۵۸C ۰ر۰۳۶	—
۷۴	Tungsten	W	۱۸۳ر۹۲	۱۹ر۳	۳۶۳۳؟	۵۹۷۰؟	R S ۰ر۰۳۴	—
۷۵	Rhenium	Re	۱۸۶ر۳۱	—	—	—	—	—
۷۶	Osmium	Os	۱۹۰ر۲	۲۲ر۵	۲۹۷۳	—	R-S ۰ر۰۳۱	—
۷۷	Iridium	Ir	۱۹۳ر۱	۲۲ر۴۱	۲۷۲۰	—	R-S ۰ر۰۳۱۳	—
۷۸	Platinium	Pt	۱۹۵ر۲۳	۲۱ر۵۰	۲۰۴۶؟	۴۵۷۰؟	R-S ۰ر۰۳۲۲	۲۷
۷۹	Gold طلا	Au	۱۹۷ر۲	۱۹ر۳۲	۱۳۳۵	۲۸۰۰	R-S ۰ر۰۳۱	۱۶
۸۰	Mercury جیوہ	Hg	۲۰۰ر۶۱	l ۱۳ر۵۶ s ۱۴ر۱۹	۲۳۴ر۳۶	۶۲۹ر۹	R ۰ر۰۳۳ — —	۳
۸۱	Thallium	Tl	۲۰۴ر۳۹	۱۱ر۹	۵۷۴	۱۵۵۰	R-S ۰ر۰۳۳	—
۸۲	Lead سرب	Pb	۲۰۷ر۲۱	۱۱ر۳۷	۶۰۰	۱۸۹۰	R-S ۰ر۰۳۰۵	۵
۸۳	Bismuth	Bi	۲۰۹ر۰۰	۹ر۸۰	۵۴۲	۱۶۹۰	R-S ۰ر۰۳۰۳	۱۳ر۰
۸۴	Polonium	Po	۲۱۰	—	—	—	—	—
۸۵								
۸۶	Radon	Rn	۲۲۲	—	—	—	—	—

بقيه جدول ٣٦

١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
٨٧								
٨٨	Radium	Ra	٢٢٦٫٠٥	–	١٢٣٣	–	–	–
٨٩	Actinium	Ac	٢٢٦–٧	–	–	–	–	–
٩٠	Thorium	Th	٢٣٢٫١٢	١١٫٣	١٩٦٣	–	I—S ٠٫٠٢٨	–
٩١	Ux.	Ux.	٢٣٤	–	–	–	—	–
٩٢	Uranium	U	٢٣٨٫٠٧	١٨٫٧	٢١٣٣	–	I—S ٠٫٠٣	–

فهرست منابع مطالعه

١ — Bielz Fritz.	Z. Physik ٣٢ ٨١ (١٩٢٥)
٢ — Bleoh,E.	Theorie Cinetique Des Gaz, Armand Colin Paris
٣ — Boltzmann	Vorlesungen über die Gas Theorie Johann Ambrosius Barth. Leipzig
Boltzmann	Leçons sur la théorie des gaz (Traduction Gallotti et Bénard) Gautier-Villars Paris
٤ — Born,Max	Phys. Z. ٢١, ٥٧٨, (١٩٢٠)
٥ — Brown F.C.,	Phil. Mag. ١٦ (١٩٠٨) pp ٣٥٣ ٨١٠
	١٨ (١٩٠٩) P. ٦٨١
٥ب— Bruhat	Cours de Thermodynamique, Masson Paris
٦ — Boardman & Wild	Proc. Roy. Soc. ١٦٣ A(١٩٣٧) p. ٥١٦
٧ — Breitenbach	Ann. d. Physik ٦ p. ١٦٨ (١٩٠١)

٧ب— Blankenstein	Phy. Rev. ٣٣ P. ٥٨٢ (١٩٢٣)
٨ — Chapman	Phil. Trans. Roy. Soc. ٢١١ A (١٩١٢) p. ٤٣٣ and ٢١٦ A (١٩١٥) p. ٢٧٩
٩ — Clausuis	Die Kinetische Theorie, der Gase, F. Vieweg und Son Braunschweig
«	Phil, Mag. Aug. (١٨٧٠)
«	Ann. Physik ٢ ١٢٤, ١٤١ (١٨٧٠)
«	« « ٩ ٣٨٧ (١٨٨٠)
١٠ — Clausing. P.	Z. Physik, ٦٦ ٤٧١ (١٩٣٠)
	Ann. Physik, ١٢ ٩٦١ (١٩٣٢)
	Physica, ٩ ٦٥ (١٩٢٩)
١١ — Cohen and Ellet.	Phys. Rev. ٥٢ p. ٥٠٢ (١٩٣٧)
١٢ — Cotton & Mutton	Bruhat, Cours d' Optique,
١٣ — Debye p. «	Ann. Physik. ٣٩ ٧٨٩ (١٩١٢)
١٤ — Dieterici	Wied. Ann. ٦٥, (١٨٩٨) p. ٨٢٦ & ٦٩, (١٨٩٩) p. ٦٨٥
١٥ — Dunoyer	Comptes Rendus. ١٥٢ (١٩١١) ٥٩٢

١٥ — Dunoyer Le Radium ٨(١٩١١) P.١٤٢

١٦ — Einstein Ann. Physik ١٧, p ١٤٥, (١٩٠٥)

« « ٥٤٩ «

« « ١٩, ٣٧١ , (١٩٠٦)

١٧ — Ellet Phys. Rev. ٥٢, p. ٥٠٢ , (١٩٣٧)

١٨ — Enskog Kinetische Theorie der Vorgänge in mässig verdünnten Gasen, Inaug. Dissertation, Upsala, ١٩١٧

١٩ — Eucken Phys. Zeitschr. ١٤, p. ٣٢٤ , (١٩١٣)

٢٠ — Fraser,R.G.J., Molecular rays, Cambridge University press, Cambridge, (١٩٣١)

٢١ — Gerner Phys. Rev. ١٥, p. ٧٥٩ (١٩٢٥)

٢٢ — Jeans The dynamical theory of gases, Cambridge University press,

« ditto, Traduction Francaise, par A. Clerc, Blanchard Paris.

« An Introduction to the Kinetic Theory of Gases,Camridge University Press, (١٩٤٦)

٤٣ — Johnston & Chapman — J. American Chem. Soc ٥٥, ١٥٣—٧٢, (١٩٣٣)

« Walker — J. American Chem. Soc. ٥٥, ١٧٢—٨٦, (١٩٣٣)

« Dawson — J. American Chem. Soc. ٥٥, ٢٧٤٤—٥٣ (١٩٣٣)

« Dawis — J. American Chem. Soc. ٥٦ ٢٧١—٧٦ (١٩٣٤)

« « — J. American Chem. Soc ٥٦ ١٠٤٥—٤٧ (١٩٣٤)

٢٤ — Kassel — J. American Chem. Soc ٥٦ ١٨٣٨—٤٢ (١٩٣٤)

٢٥ — Keesom, — Comm. Phys. Lab. Leiden, Supp. ٢٤B (١٩١٢), p. ٣٢

٢٦ — Ko, c.c. — J. F. Inst. ٢١٧, p.١٧٣, (١٩٣٤)

٢٧ — Knudsen M. — Ann. Physik. ٢٨, p.٧٥ (١٩٠٩)

« « ٩٩٩, «

« ٣٣ ٨٠٩ (١٩١٠)

٢٧ — Knudsen M. — Ann. Physik, ٣٤ ٥٩٣, (١٩١١)
« — « ٣١ ٢٠٥ (١٩١٠)
« — « ٣٣ ١٤٣٥ (١٩١٠)
« — « ٤٨ ١١١ (١٩١٥)
« — The Kinetic Theory of Gases, Methuen, (١٩٣٤)

٢٨ — Kundt & Warburg, Pogg. Annalen, ١٥٥, p. ٣٣٧ (١٨٧٥)

٢٩ — Lammert. Zeitschr. f. Phys. ٥٦, p. ٢٤٤ (١٩٢٩)

٣٠ — Langevin Compt. Rend. ١٤٦, p. ٥٣٠, (١٩٠٨)

٣١ — Loeb L. B. The Kinetic Theory of Gases, Mc Graw-Hill Book Company Inc. New York & London, ١٩٣٤

٣٢ — Lorentz H.A. Lectures on Theoretical Physics Macmillan & Co. London, ١٩٢٧

٣٣ — Maxwell Phil. Mag. Jan. & July. (١٨٦٠)
« Collected Works.

٣٤ — Meissner & Scheffers Phys. Zeitschr. ٣٤ p. ١٧٣ (١٩٣٣)

٣٥ — Michels & Gibson. Proc. Roy. Soc. ۱۳۴ A p. ٣٠٧ (١٩٣١)

٣٥ب — Milikun Phy Rev ۳۹ p. ٢١٧ (١٩٣١)

٣٦ — Perrin Les idées Modernes sur la Constitution de la matiere Gauthier-Villaris Paris ١٩١٣

« Les Atomes, Alcan Paris ١٩١٣

« La théorie du rayonnement et les Quanta Gauthier-Villars, Paris ١٩١٢

٣٧ — Planck Verh. Deut. Phys. Ges. p. ٢٣٧ (١٩٠٠)

« Ann. Physik ۴ ٥٥٣ (١٠٩١)

« « « ٥٦٤ «

« « ٦ ٨١٨ «

« « ٩ ٦٢٩ «

٣٨ — Poiseuille. Compt. Rend. ۱۱ pp. ٩٦١ ١٠٤١ (١٨٤٠)

« Compt. Rend. ۱۲ p. ١١٢ (١٨٤١)

« Compt. Rend. ۱۵ p. ١١٦١ (١٨٩٢)

٣٩ — Richardson & F. C. Brown Phil Mag. ۱٦ pp ٣٥٣ ٨٩٠ (١٩٠٨)

٣٩ — Ribardson & F. C. Brown   Phil. Mag. ١٨ ٦١٨ (١٩٠٩)

٤٠ — Ribaud. G.   Journal de. Phys. VII, ٩ p. ٥٥ (١٩٣٥)

٤١ — Rowshan-Amanatollah,   Contribution a la determination des Temperatures des Flammes Paris

٤٢ — Sarrau   Compt. Rendu. ١١٤ pp. ٦٣٩ ٧١٨ ٨٤٥ (١٨٨٢)

٤٣ — Smoluchowski   Bull. Intern. Acad-Sci Cracovie p. ٥٧٧ (١٩٠٦) Dec (١٩٠٧)

٤٤ — Stern   Zeitschr. f. Phys. ٢ p. ٤٩ (١٩٢٠)
« « « ٣ ٤١٧ «
٣٩ ٧٥١ (١٩٢٦)

٤٥ — Sutherland   Phil. Mag. ٣٦ p. ٥٠٧ (١٨٩٣)

٤٦ — Virgo S. E.   Science Progress ١٠٨ p. ٦٣٤ (١٩٣٣)

٤٧ — Von Elbe & Lewis,   J. American Chem. Soc. ٥٥ ٥٠٧—١١ (١٩٣٣)

٤٨ — Van Der Walls   Handbuch der Physik, Geiger and Scheel, Julius Springer, Berlin ١٩٢٦

٤٩ — Zartmann I. F.   Phys. Rev. ٣٧ p. ٣٨٢ (١٩٣١)

راجع بتابش اجسام گداخته

مطالبی که در این جزوه نوشته شده خلاصه‌ای از مواضیع کلاسیك است که در کلیه کتب فیزیك عالی مندرج است برای نمونه کتابهای ذیل را نام میبریم

A.Blanc.	Rayonnement
G. Bruhat.,	Cours de thermodynamique
Bouasse,	Cours de Physique
Drude.,	Lehrbuck der Optik
Planck,	Vorletungen uber die theorie der wärmestrahlung
Olivier	Cours de Physique Generales
Wood.,	Physiacal optics.

فهرست اسامی دانشمندانیکه در کتاب ذکر شده و نتایج کارهایشان مورد استفاده قرار گرفته است

اعداد شماره صفحات کتاب است

فهرست لغات و اصطلاحات

فرانسه	انگلیسی	فارسی
		الف
Atome	Atom	اتم
Probabilité	Probaility	احتمال
Vibration	Vibration	ارتعاش — نوش
Vibr. harmonique	Harmonic Vib.	ارتعاش متوافق
Expérience	Experience	آزمایش
Statistique	Statistics	استاتیستیك — آمار
Adsorption	Adsorption	آشام
Frottement	Friction	اصطکاك
Reflexion	Reflection	انعکاس
Refl. Speculaire	Specular refl.	انعکاس متقارن
Exponentiel	Exponential	اکسپونانسیل
Alpha	Alpha	الفا
Electron	Electron	الکترون
Translation	Translation	انتقالی
Entropie	Entropy	انتروپی
Intégrale	Integral	انتگرال

فرانسه	انگلیسی	فارسی
écart	deviation	انحراف
Fluctuations	Fluctuations	انحراف های کوچك
Energie	Energy	انرژی
« calorifique	Heat energy	انرژی گرمائی
« Cinétique	Kinetic energy	انرژی جنبشی
« utilisable	Useful energy	انرژی قابل استفاده
Ions	Ions	ایون
		ب
Poids statistique	Statistical weight	بار آماری
Charge electrique	Electrical charge	بار الکتریکی
Raie	Line	باره
Béta	Béta	بتا
Resultante	Resultant	برآیند
Choc	Collision Impact	برخورد
Vecteur	Vector	بردار
Frequence	Frequency	بس آمد
Adiabatique	Adiabatic	بی در رو

فهرست لغات و اصطلاحات

فرانسه	انگلیسی	فارسی
Spectre	Spectrum	بیناب — طیف
Spectre de bande	Band spectra	بیناب باند (نوار)
« « raies	Line Spectra	بیناب بامه
		پ
Parametre	Parameter	پارامتر
Constant	Constant	پایا — کنستانت
Potentiel	Potential	پتانسیل
Phénomène	Phenomen	پدیده
Diffusion	Diffusion	پراش
Spin	Spin	پره
Torsion	Twisting	پیچش
Libre Parcours	Free Path	پویش آزاد
Continuité	Continuity	پیوستگی
		ت
Rayonnant	Radiator	تابان
Rayonnement / Radiation	Radiation	تابش
Fonction	Function	تابع

فرانسه	انگلیسی	فارسی
Condensation	Condensation	تراکم
Niveau	Level	تراز
Composition Couplage	Composition Coupling	ترکیب
Couplage normal	Normal coupling	ترکیب عادی
« anormal	Abnormal «	ترکیب غیر عادی
Thermodinamique	Thermodynamics	ترمودینامیك
Equilibre	Equilibrium	تعادل
Vitesse	Velocity Speed	تندی — سرعت
Flacon à densité	Pycnometer	تنك چگالی سنج
Masse	Mass	توده
Masse specifique	Specific mass	توده ویژه
Vide	Vacum	تهی خلا
		ج
Attraction	Attraction	جذب
Absorption	Absorption	جذب
Cosinus	Cosines	جیب تمام
Cosinus directeur	Direction cosines	جیب تمام هادی

فرانسه	انگلیسی	فارسی
		چ
Rotation	Rotation	چرخش — دوران
Densité	Density	چگالی — دانسیته
		ح
Etat	State	حالت
« electronique	Electronic state	حالت الکترونی
« Fondamental	Fundamental «	حالت بنیادی
« exité	Exited state	حالت برانگیخته
Mouvement	Mouvement	حرکت
« Brownien	Brownian Mouvement	حرکت براونی
		خ
Vide	Vacum	خلا — تهی
Erreur	Error	خطا
Asymptote	Asympiot	خط مجانب
Lineaire	Linear	خطی
		د
Amplitude	Amplitude	دامنه

فرانسه	انگلیسی	فارسی
Densité	Density	دانسیته – چگالی
Degré	Degree	درجه
Degré de liberté	Degree of freedom	درجه آزادی
Temperature	Temperature	دما – درجه حرارت
Thermometre	Thermometer	دماسنج – میزان الحراره
Thermometrie	Thermometry	دماسنجی
Temperature caracteristique	Characteristic temperature	دمای [illegible]
Doublet	Doublet	دوتائی
Rotation	Rotation	دوران – چرخش
		ر
Attraction	Attraction	ربایش
Conduction	Conduction	رسانائی – هدایت
Filament	Filament	رشته
		ز
Angle	Angle	زاویه
Angle solide	Solid angle	زاویه جسمی
		س

فرانسه	انگلیسی	فارسی
Structure cristalline	Crystal structure	سازمان بلوری
Vitesse	Speed velocity	سرعت — تندی
Vitesse efficace	Efficient speed	سرعت موثر
Vitesse quadratique moyenne	Root-mean-square speed	سرعت مربعی متوسط
Vitesse relative	Relative velocity	سرعت نسبی
Triplet	Triplet	سه تائی
		ش
Transparent	Transparent-clear	شفاف
Fente	Slit	شکاف
		ص
Rigide	Rigid	صلب
		ض
Coefficient	Coefficient	ضریب
		ط
Spectre	Spectrum	طیف — بیناب
		ع
Nombre quantique	Quantum number	عدد کوآنتائی
		غ

فرانسه	انگلیسی	فارسی
Opalescence critique	Critical Opalescence	غبار آلودگی بحرانی
Viscosité	Viscosity	غلظت
		ف
Milieu	Medium	فراگیر — محوطه
Pression	Pressure	فشار
Pression Osmotique	Osmotic pressure	فشار ـ تراوشی
Equation empirique	Empirical equation	فورمول آمپیری
		ق
Elastique	Elastic	قابل ارتجاع
		ك
Plus probable	most probable	كثير الاحتمال
Constant	constant	كنستانت ـ پایا
Quanta	Quanta	كوآنتا
Quantum principal	Principal quantum	كوانتم اصلی
Quantitatif	Quantitative	كمی
Minimum	Minimum	كهين مینیمم
Qualitatif	Qualitative	كیفی

فرانسه	انگلیسی	فارسی
		گ
z	Gas	گاز
Gaz parfait	Perfect Gas	گاز کامل
Incandescent	Incandescent	گداخته
Chaleur	Heat	گرما
Calorimétrie	Calorimetry	گرماسنجی
Chaleur spécifique	Specific Heat	گرمای ویژه
Centrifuge	Centrifugal	گریز از مرکز
Moment	Moment	گشتاور
Globule	Globule	گلوبول
		ل
Couche	Layer	لایه
Glissement	Slip	لغزش
		م
Macroscopique	Macroscopic	ماکروسکپیک
Maximum	Maximum	ماکزیمم ـ مین
Également probable	Equally probable	متساوی الاحتمال

فرانسه	انگلیسی	فارسی
Moyen	Mean	متوسط
Axe	Axis	محور
Rectiligne	Rectilinear	مستقیم الخط
Equation	Equation	معادله
Equation caract-eristique Equati-on d'État	Characteristic Equation Equat-ion of State	معادله کنشتی
Quantité de mouvement	Momentum	مقدار حرکت
Mecanisme	Mechanism	مکانیسم
Moment d'inertie	Momentum of inertia	ممان دینرسی
Composant	Component	مولفه ـ همنه
Concentration	Concentration	میزان تمرکز
Microscopique	Microscopic	میکرسکپیك
Micron	Micron	میکرن
Minimum	Minimum	می‌نیمم — کمین ن
Normal	Normal	نرمال
Bande	Band	نوار

فهرست لغات و اصطلاحات

فرانسه	انگلیسی	فارسی
Vibration	Vibration	نوش — ارتعاش
Force	Force	نیرو
		و
Viriel	Virial	ویریل
		ه
Conduction	Conduction	هدایت — رسانائی
Covolume	Covolume	هماکنج
Isotherme	Isotherm	همدما
Composant	Component	همنه ـ مولفه
Hydrostatique	Hydrostatics	هیدرو استاتیک
Hydrodynamique	Hydrodynamics	هیدرو دینامیک
		ی
Uniforme	Uniform	یکنواخت
Equipartition	Equipartition	یکی پاری

صفحه	سطر	غلط	صحیح
II	۳	تعیین	تبیین
۱۲	۱۵	فورمول ٤ $Be^{\frac{-X}{AT}}$	$Be^{\frac{-X}{KT}}$
۱۳	۵	$e^{-۲hx}$	$e^{-۲hX}$
۱۳	۱۱	u+du و u+du	u+du و v+dv
۱۵	٤	$\frac{۳}{۳hm}$	$\frac{۳}{۲hm}$
۲۸	۱۳	$V^۲ = V_x^۲ + V_y^۳ + V^۲$	$V^۲ = V_x^۲ + V_y^۲ + V_z^۲$
۳۱	۸	برخورد در مولکول	برخورد دو مولکول
۳۱	۱۵	Epuipartition	Equipartition
۳۵	۷	همه اجسام	همه گازها
٤۲	۱٦	$e^{-\lambda/l}$	$Ne^{-\lambda/l}$
٤۵	۱۷	ا دادرد باید بادشید	دارد باید داشته
٤٦	۹	در فورمول ٤۲	$l = \frac{x_۲ - x_۱}{Log(\frac{D_۱}{D_۲} \cdot \frac{d_۲}{d_۱})}$
۵۱	۱۰	فورمول ٤۵ $= ۱/۳۰۶ \bar{V}_m$	$= ۱/۳۰۶ \bar{V}_m l$
۸۱	۹	$p(v-h)=$	$p(v-b)=$
۸۲	۱۱	$\int_0^\infty \frac{\Upsilon}{s-۳}$	$\int_0^\infty \frac{\Upsilon}{r^{s-۳}}$
۸۳	۱٤	در فورمول ۸۸	$\frac{(۲hm)^n}{n!\{(s-۱)n-۳\}}$

صفحه	سطر	غلط	صحیح
۸٤	۱۷	$\left(\frac{a''}{p^{n-1}} - a'''T\right) - \frac{1}{(v+e)^{2}}$	$\left(\frac{a''}{p^{n-1}} \; a'''T\right)\frac{1}{(v+e)^{2}}$
۱۰٤	۳	$\frac{\Lambda - \Lambda_{0}}{KT}$	$\frac{\Lambda - \Lambda_{0}}{T}$
۱۱۰	۱۹	دارت	ازت
۱۱۳	۱۵	$= \frac{Mg}{RT} dh$	$= -\frac{Mg}{RT} dh$
۱۲۷	۱۷	Δ^{2}	Δ^{2} θ
۱۲۸	۱۲	(رابطه ۵۷ ب)	(رابطه ۵۷)
۱۳۱	۱	اشعاع	شعاع
۱۳۲	۸	در فورمول ۱۲۱	$\frac{m}{2}\frac{d^{2}(x^{2})}{dt^{2}} \; m\left(\frac{dx}{dt}\right)^{2} - \frac{k}{2}\frac{d(x^{2})}{dt}$
۱۳۲	۱۳	در فورمول ۱۲۱ k	$\frac{K}{2}$
۱۵۳	۱٦	$\frac{h^{2}}{8\pi IKT}$	$\frac{h^{2}}{8\pi^{2} IKT}$
۱۵٤	۱	$\frac{h^{2}}{8\pi Ik}$	$\frac{h^{2}}{8\pi^{2} Ik}$
۱۵۵	۱٤	درجملهاول فرمول ۱۳۵ بجای $\Sigma P_{i} E_{i}$	$\Sigma P'_{i} E'_{i}$
۱۵۷	۲	گرمای گشتی	دمای گشتی
۱٦۱	۲	$(1 + e^{a} - 1$	$(1 + e^{-e} +$
۱٦۱	۹	$\frac{1}{e^{a} - 1}$	$\frac{1}{e^{-a} - 1}$
۱۰۱	۲	$\Sigma e = {}^{-\nu a}$	$\Sigma e^{-\nu a} =$

صفحه	سطر	غلط	صحیح
۱۶۲	۱	h۲ K۲	$\frac{h\nu}{KT}$
۱۶۴	۶	$C_v \ ۳ = \frac{R}{۲} +$	$C_v = ۳\frac{R}{۲} +$
۱۶۹	۱۱	$m\omega^۲$	$m\omega^۲ r$
۱۷۷	۹	دیدم	دیدیم
۱۸۳	۵	$\int_{T}^{T}$	$\int_{T_۰}^{T}$
۱۸۳	۱۴	$\frac{\partial^۲ v}{\partial \ ^۲}$	$\frac{\partial^۲ v}{\partial T^۲}$
۱۸۷	۲	که محاسبه	که برای محاسبه
۱۸۷	۴	قواعده	قواعد
۱۹۴	۱۳	در فورمول ۱۶۱ $e^{\frac{-\nu}{kT}}$	$e^{\frac{h\nu}{KT}}$
۲۱۸	۱۱	$\frac{۱\cdot۳\cdots(۲k-۱)}{۲k+۱}$	$\frac{۱\times۳\times۵\times\cdots(۲k+۱)}{۲k+۱}$
۲۳۵	۷	AA'	MN
۲۴۵	۱۷	ترموالکتریک	ترموالکتریک
۲۵۶	۱۰	$=۴۶^۲ T dT$	$=۴۶ T^۳ dT$
۲۶۹	۱۸	b عدد ۱٫۸۸۵	b عدد ۲٫۸۸۵
۲۷۰	۸ و ۴	ستون ۵ ۱۳٫۲۷(۳۸k)	۱٫۲۷(۳۸k)
۲۷۱	۱۴«	ستون ۷ ۴۷۷۰	۳۷۷۰
۲۷۳	۴۵«	« ۲۷۴۰	۲۴۷۰
۲۷۴	۶۲«	ستون ۵ ۸٫۸	۷٫۸

انتشارات دانشگاه تهران

عنوان	مؤلف
۱ - وراثت (۱)	تالیف دکتر عزت‌الله خبیری
A Strain Theory of Matter - ۲	» » محمود حسابی
۳ - آراء فلاسفه در بارهٔ عادت	ترجمهٔ » برزو سپهری
٤ - کالبد شناسی هنری	تالیف » نعمت‌الله کیهانی
٥ - تاریخ بیهقی (۲)	بتصحیح سعید نفیسی
٦ - بیماریهای دندان	تالیف دکتر محمود سیاسی
۷ - بهداشت و بازرسی خوراکیها	» » سرهنگ شمس
۸ - حماسه سرائی در ایران	» » ذبیح‌الله صفا
۹ - مزدیسنا و تأثیر آن در ادبیات پارسی	» » محمد معین
۱۰ - نقشه برداری (۲)	» مهندس حسین شمسی
۱۱ - گیاه شناسی	» دکتر حسین گل‌گلاب
۱۲ - اساس الاقتباس خواجه نصیر طوسی	بتصحیح مدرس رضوی
۱۳ - تاریخ دیپلوماسی عمومی (۱)	تالیف دکتر حسن ستوده تهرانی
۱٤ - روش تجزیه	» » [illegible]
۱٥ - تاریخ افضل بدایع الازمان فی وقایع کرمان	فراهم آورده دکتر مهدی بیانی
۱٦ - حقوق اساسی	تالیف دکتر قاسم [illegible]
۱۷ - فقه و تجارت	» [illegible]
۱۸ - راهنمای دانشگاه	...
۱۹ - مقررات دانشگاه	
۲۰ - درختان جنگلی ایران	مهندس حبیب‌الله ثابتی
۲۱ - راهنمای دانشگاه بانگلیسی	...
۲۲ - راهنمای دانشگاه بفرانسه	...
Les Espaces Normaux - ۲۳	تالیف دکتر [illegible]
۲٤ - موسیقی دوره ساسانی	» [illegible] برکشلی
۲٥ - حماسه ملی ایران	ترجمهٔ بزرگ علوی

۲۶- زیست‌شناسی (۲) بحث در نظریهٔ لامارک — تالیف دکتر عزت‌الله خبیری
۲۷- هندسه تحلیلی — « « علینقی وحدتی
۲۸- اصول گداز و استخراج فلزات (۱) — « « یگانه حایری
۲۹- » » » (۲) — « « «
۳۰- » » » (۳) — « « «
۳۱- ریاضیات در شیمی — « « هورفر
۳۲- جنگل‌شناسی (۱) — « مهندس کریم ساعی
۳۳- اصول آموزش و پرورش — « دکتر محمد باقر هوشیار
۳۴- فیزیولوژی گیاهی (۱) — « « اسمعیل زاهدی
۳۵- جبر و آنالیز — « « محمد علی مجتهدی
۳۶- گزارش سفر هند — « غلامحسین صدیقی
۳۷- تحقیق انتقادی در عروض فارسی — « « پرویز ناتل خانلری
۳۸- تاریخ صنایع ایران (ظروف سفالین) — « « مهدی بهرامی
۳۹- واژه نامه طبری — « « صادق کیا
۴۰- تاریخ صنایع اروپا در قرون وسطی — « عیسی بهنام
۴۱- تاریخ اسلام — « دکتر فیاض
۴۲- جانورشناسی عمومی — « « فاطمی
۴۳- Les Connexions Normales — « « هشترودی
۴۴- کالبدشناسی توصیفی (۱) استخوان‌شناسی — « استادان کالبدشناسی دانشکده پزشکی
۴۵- روان‌شناسی کودک — « دکتر مهدی جلالی
۴۶- اصول شیمی پزشکی — « « آ. وارتانی
۴۷- ترجمه و شرح تبصرهٔ علامه (۱) — « زین‌العابدین ذوالمجدین
۴۸- اکوستیک «صوت» (۱) ارتعاشات-سرعت — « دکتر ضیاءالدین اسمعیل بیگی
۴۹- انگل‌شناسی — « ناصر انصاری
۵۰- نظریه توابع متغیر مختلط — « دکتر افضلی پور
۵۱- هندسه ترسیمی و هندسه رقومی — « احمد بیرشک
۵۲- درس اللغة و الادب — « دکتر محمدی
۵۳- جانورشناسی سیستماتیک — « « آذرم
۵۴- پزشکی عملی — « « نجم‌آبادی

عنوان	مؤلف
۵۵- روش تهیه مواد آلی	تالیف دکتر صفوی گلپایگانی
۵۶- مامائی	« « آهی
۵۷- فیزیولوژی گیاهی (۲)	« « زاهدی
۵۸- فلسفه آموزش و پرورش	« « فتح‌الله امیر هوشمند
۵۹- شیمی تجزیه	« علی اکبر پریمن
۶۰- شیمی عمومی	« مهندس سعیدی
۶۱- امیل	ترجمهٔ غلامحسین زیرکزاده
۶۲- اصول علم اقتصاد	تالیف دکتر محمود کیهان
۶۳- مقاومت مصالح	« مهندس گوهریان
۶۴- کشت گیاه حشره کش پیرتر	« مهندس میر دامادی
۶۵- آسیب شناسی	« دکتر آرمین
۶۶- مکانیک فیزیک	« « کمال جناب
۶۷- کالبدشناسی توصیفی (۳) مفصل شناسی	باستادان کالبدشناسی دانشکده [illegible]
۶۸- درمانشناسی (۱)	« دکتر عطائی
۶۹- « (۲)	« « «
۷۰- گیاه‌شناسی تشریح عمومی نباتات	« مهندس حبیب‌الله ثابتی
۷۱- شیمی آنالتیک	« دکتر گاکیان
۷۲- اقتصاد جلد اول	« « علی اصغر پور همایون
۷۳- دیوان سید حسن غزنوی	بتصحیح مدرس رضوی
۷۴- راهنمای دانشگاه	—
۷۵- حقوق صنعتی	تالیف دکتر شیدفر
۷۶- تاریخ دیپلوماسی عمومی (۲)	« « حسن ستوده تهرانی
۷۷- زیبا شناسی	« « علینقی وزیری